

MATERIAL-



WISSENSCHAFT

Magnetische und strukturelle Charakterisierung von amorphen Eisen-Scandium-Legierungen

Vom **Fachbereich Material- und Geowissenschaften**
der **Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades **Dr. rer. nat.**

genehmigte **Dissertation**

von **Dipl. Phys. Marcel Müller**,
aus Ebnath/Oberpfalz

Referenten: **Prof. Dr. Horst Hahn**
und **Prof. Dr. Hartmut Fueß**

Tag der Einreichung: **02.06.2003**

Tag der Prüfung: **22.07.2003**

Darmstadt, 2003

D 17

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	7
1.1 Motivation und Ziel	7
1.2 Ergebnisse	7
1.3 Aufbau der Arbeit	8
Kapitel 2 Grundlagen	9
2.1 Mößbauerspektroskopie an Eisen	9
2.1.1 Isomerieverschiebung	10
Elektronendichte	10
Quadratischer Dopplereffekt	10
2.1.2 Quadrupolaufspaltung	10
2.1.3 Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung	11
2.1.4 Anwendung	11
2.1.5 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie (DCEMS)	12
2.2 Magnetowiderstand	12
2.2.1 Lorentz-Magnetowiderstand	13
2.2.2 Anisotroper Magnetowiderstand	14
2.2.3 Spin-Disorder-Magnetowiderstand	14
2.3 Spingläser	15
2.3.1 Frustration	15
2.3.2 Clusterglas	15
2.3.3 Zufällige Anisotropie	15
2.3.4 Transversales Spinglas	16
2.3.5 Dynamik und magnetische Eigenschaften	16
2.3.6 Innere Energie	17
2.3.7 Modelle	17
Kapitel 3 Proben	18
3.1 Herstellung	18
3.2 Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur	18
3.2.1 Hyperfeinparameter	18
Isomerieverschiebung	18
Quadrupolaufspaltung	19
Verteilung und Korrelation der Hyperfeinparameter	20
Zusammenfassung	21
3.2.2 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie	21
3.3 Röntgendiffraktometrie	22
3.4 Rutherford-Rückstreuung (RBS)	22
3.5 Röntgenreflektometrie	23
3.6 Dichte	24
3.7 Wägung und Oberflächenbestimmung	25

Kapitel 4 Magnetometrie	26
4.1 Meßapparatur	26
4.2 Meßprozeduren	27
4.2.1 Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Messungen	27
4.2.2 Hysteresemessungen	27
4.2.3 Relaxationsmessungen	28
4.3 Absolute Magnetisierung	28
4.4 Ergebnisse	29
4.4.1 Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Daten	29
Ferromagnetismus	29
Ferrimagnetismus	30
Spinglastemperatur	30
Transversales Spinglas	31
4.4.2 Relaxationsmessung	32
Modellierung	33
Ergebnis	34
4.4.3 Magnetisierungskurven	35
Sättigungsverhalten	35
Atomares Moment	37
4.4.4 Supraleitung	37
Experimenteller Hintergrund	38
Erklärung	39
Übergangstemperatur der Supraleitung	40
Feldabhängigkeit der Abweichungen	40
Kapitel 5 Magnetowiderstand	41
5.1 Meßmethode	41
5.2 Probenhalter	42
5.3 Spezifischer Widerstand	43
5.3.1 Feldberechnung	43
Stromrichtung	45
Zusammenfassung	45
5.3.2 Geometrische Abweichungen bei der Messung	45
5.3.3 Temperaturkompensation	46
5.3.4 Verlustleistung	47
5.3.5 Zusammenfassung	47
5.4 Ergebnisse	48
5.4.1 Anisotroper Magnetowiderstand	48
5.4.2 Spin-Disorder-Magnetowiderstand	49
5.5 Quantitative Analyse	49
5.5.1 Theoriefunktion	50
5.5.2 Koerzitivfeldstärke	51
5.5.3 Magnetowiderstandseffekt	53
5.5.4 Halbwertsbreite des MR-Effekts	55
Kapitel 6 Tieftemperatur-Mößbauerspektroskopie	56
6.1 Meßapparatur	56
6.1.1 Geometrie	57
6.1.2 Kryostat	57

6.2 Meßablauf	58
6.2.1 Oberflächenadsorbat bei tiefen Temperaturen	58
6.3 Auswertung	58
6.4 Ergebnisse	59
6.4.1 Scandiumreiche Proben (60-70 at%)	59
6.4.2 Formanisotropie	59
6.4.3 Hyperfeinfeldverteilung	60
6.4.4 Atomares Moment	61
Kapitel 7 EXAFS	62
7.1 Meßverfahren	62
7.1.1 Fluoreszenzmessung	62
7.1.2 Strommessung	62
7.1.3 Einzelelektronenmessung (Channeltron)	63
7.2 Meßaufbau	63
7.2.1 Probenhalter	64
7.2.2 Meßprozedur	64
7.3 Datenanalyse	64
7.3.1 Extraktion der normierten EXAFS-Amplitude	65
7.3.2 RMC-Simulation	66
7.3.3 Erweiterte, optimierte Datenfilterung	66
Untergrund	67
Rauschen	67
7.3.4 Oberflächenoxid	68
7.4 Ergebnisse	68
7.4.1 Radiale Paarverteilungsfunktionen	68
Eisen-Eisen-Paarverteilung	72
Scandium-Scandium-Paarverteilung	72
Eisen-Scandium-Paarverteilung	73
7.4.2 Koordinationszahlen	73
7.4.3 Clusterbildung, Anticlusterbildung	74
Kapitel 8 Zusammenfassende Interpretation	75
8.1 Übersicht	75
8.2 Austauschkopplung	76
8.2.1 Eisen-Eisen-Austauschkopplung	76
8.2.2 Eisen-Scandium-Austauschkopplung	77
8.2.3 Ferromagnetische Kopplung zwischen Scandiumnachbarn	77
8.3 Magnetische und strukturelle Konfigurationen	78
8.3.1 Magnetische Cluster	78
8.3.2 Strukturelle Konfigurationen	79
8.3.3 Magnetische Korrelationslängen	79
8.3.4 Transversales Spinglas	79
8.3.5 Supraleitung	80
Kapitel 9 Ausblick	81
9.1 Inhaltlicher Ausblick	81
9.2 Weitere methodische Möglichkeiten	81

Anhang A Allgemeine Probeninformationen	83
A.1 Physikalische Eigenschaften und Geometrie	83
A.2 Übersicht aller Messungen	84
A.3 Phasendiagramm von Eisen-Scandium	86
Anhang B Mößbauerspektren bei Raumtemperatur	87
B.1 Fit-Parameter	87
B.1.1 Allgemeine Parameter	87
B.1.2 Probenspezifische Parameter	87
B.2 Ergebnisse	88
B.2.1 Allgemeine Parameter	88
B.2.2 Probenspezifische Parameter	88
B.2.3 Spektren	90
B.3 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie (DCEMS)	90
Anhang C Temperaturabhängige Mößbauerspektren	92
C.1 Fit-Parameter	92
C.2 Ergebnisse	93
Anhang D Magnetometriedaten	97
D.1 Übergangstemperaturen bei 100 Oe aus ZFC/FC-Messungen	97
D.2 ZFC/FC-Rohdaten	97
Anhang E Optimierte Auswertung der EXAFS-Daten	103
E.1 Filterung der EXAFS-Daten	103
E.1.1 Erzeugung äquidistanter Meßpunkte	103
E.1.2 Anwendung des FIR-Filters	103
E.1.3 Erzeugung des Filterkerns	104
E.1.4 Vergleich des FIR-Filters mit der Spline-Filterung	106
E.2 RMC-Anpassung	107
E.2.1 Ausgangskonfiguration und Parameter	107
E.2.2 Iterative Berechnung der Theoriedaten	107
E.2.3 Radiale Paarverteilungsfunktionen	108
E.2.4 Anteil des Oberflächenoxids im Spektrum	110
Anhang F Quellenverzeichnis	111

1 Einleitung

1.1 Motivation und Ziel

Amorphe Magnete mit ihren außerordentlichen magnetischen Eigenschaften sind seit rund drei Jahrzehnten im Zentrum wissenschaftlichen und technischen Interesses.

- Technisch relevant ist das *extrem weichmagnetische Verhalten* infolge der sehr geringen magnetischen Anisotropie. Das ermöglicht den Einsatz als besonders verlustarme Transformatorkerne sowie die Konstruktion von Warensicherungs- bzw. Kennzeichnungsetiketten.
- Um die magnetischen Parameter dieser Werkstoffe gezielt und präzise beeinflussen zu können, bedarf es eines *fundamentalen Verständnisses der zugrundeliegenden Prozesse*.
- Von grundlegendem Interesse in diesem Kontext ist die *Verteilung der Austauschkopplung* benachbarter Momente. Sie stabilisiert magnetische Phasen, die für kristalline Substanzen untypisch sind, so z.B. Spingläser.

Dem gegenüber steht die besondere Schwierigkeit der detaillierten Beschreibung der (mikroskopischen) Vorgänge.

Diese Arbeit unternimmt den Versuch, *die Details der Struktur mit den Details der magnetischen Wechselwirkung in Zusammenhang zu bringen*. Um dieses Ziel überhaupt erreichbar zu machen, war die Anwendung einer ganzen Reihe von Methoden im Grenzbereich des experimentell bzw. auswertungstechnisch Möglichen notwendig. Der Einsatz von Standard-Experiment-Aufbauten sowie Standard-Auswertungssoftware war weitgehend unmöglich.

Die Untersuchungen sind an amorphen Eisen-Scandium-Legierungen durchgeführt worden. Diese bieten ein besonders reichhaltiges Spektrum magnetischer Phasen.

1.2 Ergebnisse

Wesentliche Erkenntnisse sortiert nach steigendem Scandiumanteil sind:

- Das Auftreten sowohl eines *transversalen Spinglases* als auch eines *Spinglases* mit sinkender Temperatur bei ≤ 15 at% Scandium wird erklärt.
- Es bilden sich *ferromagnetische Cluster* infolge von strukturellen Fluktuationen.
- Im Spinglaszustand existiert eine *endliche Korrelationslänge* jenseits derer die Spins entkoppelt relaxieren.
- Ab etwa 50 at% Scandium liegt Eisen in einem *Low-Spin-Zustand* vor.
- Im Bereich um 50 at% Scandium tritt im Gegensatz zu bisherigen Annahmen keine antiferromagnetische Phase des Eisens, sondern eine ferrimagnetische Phase des Eisen-Scandium-Systems auf. Dies beruht auf der *antiferromagnetischen Austauschkopplung* von Eisen mit benachbarten Scandiumatomen.

- Scandium trägt im Konzentrationsbereich von 60 bis 80 at% Sc ein *magnetisches Moment* und bildet eine *ferromagnetische Ordnung*.
- Ab 80 at% Scandium gibt es *supraleitende Fluktuationen* bis zu einer überraschend hohen Temperatur von 10 K.

Die Ergebnisse stützen sich im wesentlichen auf Magnetometrie, Magnetowiderstandsmessungen und Mößbauerspektroskopie. Als Ergebnis erhält man ein *magnetisches Phasendiagramm* von amorphem Eisen-Scandium (Abb. 1.1). Durch die erreichte Qualität und Systematik der Daten konnten die physikalischen Prozesse, auf denen die experimentellen Beobachtungen basieren, geklärt werden.

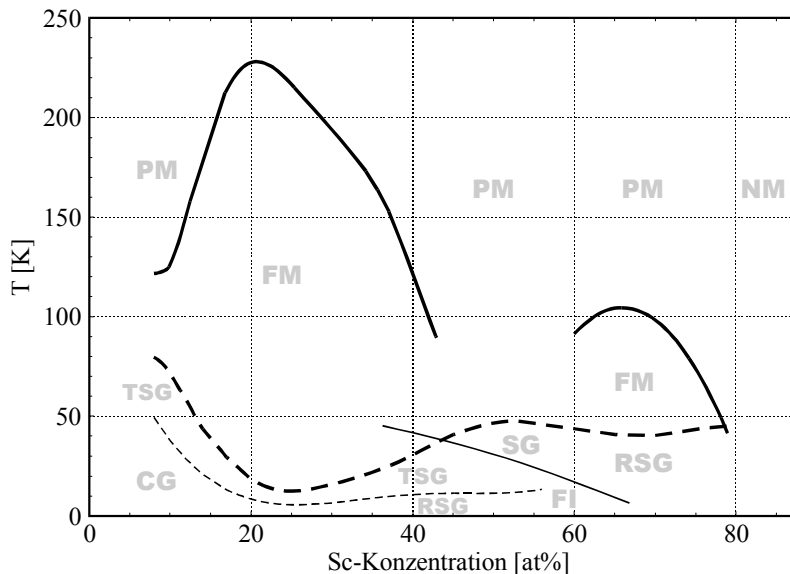


Abb. 1.1:¹
Magnetisches Phasendiagramm von amorphem $\text{Fe}_{100-x}\text{Sc}_x$ aus Magnetometriemessungen bei 100 Oe
FM = ferromagnetisch,
FI = ferrimagnetisch,
PM = paramagnetisch,
SG = Spinglas,
CG = Clusterglas,
RSG = reentrant Spinglas,
TSG = transversales Spinglas,
NM = nichtmagnetisch

1.3 Aufbau der Arbeit

- In Kapitel 2 werden einige methodische und theoretische Aspekte behandelt, die im Zusammenhang mit den folgenden Diskussionen von besonderem Interesse sind.
- Kapitel 3 widmet sich der Beschaffenheit und der elementaren Charakterisierung der Proben. Es werden Eigenschaften erläutert, die nicht unmittelbar mit dem Magnetismus in Zusammenhang stehen, wie z.B. die Dichte.
- Die folgenden vier Kapitel (4 bis 7) behandeln die verwendeten Meßmethoden, die wesentlich zur Aufklärung der Struktur und des Magnetismus herangezogen wurden: die *Magnetometrie*, *Magnetowiderstandsmessungen*, *temperaturabhängige Mößbauerspektroskopie* sowie *EXAFS*. Dabei werden die im einzelnen verwendeten besonderen Meßverfahren und die erzielten Ergebnisse diskutiert.
- Kapitel 8 gibt eine *zusammenfassende Interpretation* der magnetischen Phasen unter Einbeziehung aller experimentellen Befunde.
- Kapitel 9 schließt mit einem Ausblick.

¹ Eine detailliertere Version dieser Abbildung befindet sich in Kapitel 8, Abb. 8.1.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige methodische und theoretische Grundlagen kurz erklärt, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit von besonderem Interesse sind. Für eine umfassende Beschreibung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [z.B.: Ash76, Fis91, Chu78, Dai99, Ros92, Reh00].

2.1 Mößbauerspektroskopie an Eisen

Die Mößbauerspektroskopie an Eisen ist eine Sondenmethode, die Zugang zu physikalischen Parametern in der Umgebung der Eisenatome ermöglicht. Grundlage dafür bietet ein angeregter Kernzustand des Isotops ^{57}Fe mit einer Energie von 14,4 keV. Der Grundzustand hat einen Gesamtdrehimpuls von $I = 1/2$, der angeregte $I = 3/2$. Der Übergang hat M1-Charakter, eine vergleichsweise lange Lebensdauer von 100 ns und eine entsprechend geringe natürliche Linienbreite von 10^{-9} eV. Das ermöglicht es, die Lage der 6 erlaubten Übergänge mit hoher Genauigkeit zu trennen. Voraussetzung ist eine rückstoßfreie Emission und Absorption.

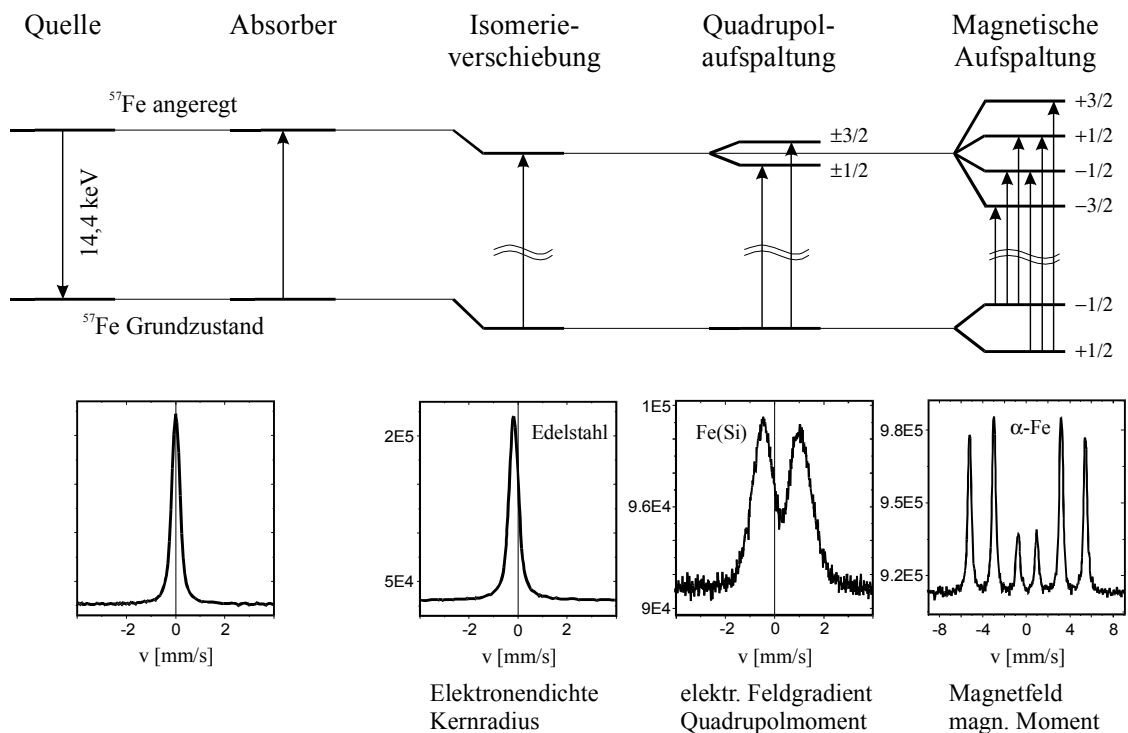


Abb. 2.1: Übersicht der Hyperfeinaufspaltung von ^{57}Fe .

2.1.1 Isomerieverschiebung

2.1.1.1 Elektronendichte

Das kleinere Volumen des angeregten Kerns im Vergleich zum Grundzustand bedingt eine unterschiedliche Coulomb-Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Kern und führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus.

$$\Delta E_I = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \langle R^2 \rangle \cdot |\Psi(0)|^2 \quad \text{Gl. 2.1}$$

ΔE_I	Potentielle Energie durch Coulomb-Wechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle
Z	Kernladungszahl
$\langle R^2 \rangle$	Erwartungswert des Quadrats des Kernradius
$ \Psi(0) ^2$	Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kern

Die Isomerieverschiebung ist die Differenz dieser potentiellen Energie zwischen angeregtem und Grundzustand. Sie gibt Auskunft über die Elektronendichte am Kern. Die Elektronendichte ist ein wichtiger Aspekt für die Charakterisierung der chemischen Umgebung.

Meßtechnisch äußert sich nur die Differenz der Isomerieverschiebung zwischen Quelle und Absorber. Das ist keine Einschränkung, da es sich bei der Quelle um eine bekannte Umgebung handelt.

2.1.1.2 Quadratischer Dopplereffekt

Ebenfalls zu einer Energieverschiebung führt der sogenannte *Quadratische Dopplereffekt* (second order Doppler shift). Die mit der Temperatur erhöhte mittlere Geschwindigkeit der Atomkerne führt aufgrund der Zeitdilatation für den außenstehenden Betrachter zu einer Verminderung der Frequenz bzw. Energie der Photonen. Die mittlere Geschwindigkeit hängt neben der Temperatur von der Krümmung der Bindungspotentiale ab. Die Temperaturabhängigkeit der Energieverschiebung ist somit material- und strukturabhängig.

Der Quadratische Dopplereffekt liegt bei ^{57}Fe in metallischen Systemen bei etwa 0,1 mm/s pro 100 K und damit in der Größenordnung einer natürlichen Linienbreite. Eine Anpassung der Mößbauerspektren ermöglicht die hochgenaue Bestimmung dieses kaum korrelierten Parameters.

2.1.2 Quadrupolaufspaltung

Bei Vorhandensein eines elektrischen Feldgradienten kommt es wegen des elektrischen Quadrupolmoments des Kerns zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung im angeregten Zustand. Im einfachsten Fall gilt:

$$\Delta E_Q = e Q V_{zz} \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad \text{Gl. 2.2}$$

ΔE_Q	Quadrupolververschiebung
Q	Quadrupolmoment des Kerns
V_{zz}	z-Komponente des elektrischen Feldgradienten
m_I	Ausrichtung des Kernspins
I	Kerndrehimpuls (3/2)

Der Feldgradient entsteht durch Asymmetrien in der Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns. Ursachen können strukturelle Asymmetrien sein oder verschiedene Atomsorten in der Umgebung. Kubische Systeme wie α -Eisen zeigen aufgrund ihrer Kristallsymmetrie keine Quadrupolaufspaltung. Dies gilt nicht in der Nähe von Kristallfehlstellen bzw. Fremdatomen.

Die Quadrupolaufspaltung erlaubt zusammen mit der Isomerieverschiebung eine Phasencharakterisierung der Probe.

2.1.3 Magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung

In Anwesenheit eines magnetischen Feldes am Kernort wird die Entartung sowohl des Grund- als auch des angeregten Zustands durch die Zeeman-Wechselwirkung vollständig aufgehoben. Es gilt im einfachsten Fall:

$$\Delta E_M = -g_K \cdot \mu_K \cdot B \cdot m_I \quad \text{Gl. 2.3}$$

ΔE_M	<i>magnetische Energieverschiebung</i>
g_K	<i>gyromagnetischer Faktor (2.0023)</i>
μ_K	<i>magnetisches Moment des Kerns</i>
B	<i>effektives Magnetfeld</i>
m_I	<i>Ausrichtung des Kernspins</i>

Als Ergebnis erhält man 6 unabhängige Linien; ihr Auftreten ist (in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes) ein deutliches Zeichen für eine magnetisch geordnete Probe².

Die Größe der Aufspaltung hängt vom magnetischen Moment des Sondenatoms, seiner Nachbarn und deren Anordnung sowie ggf. der Stärke des externen Magnetfeldes ab. Dominiert wird sie normalerweise vom Feld der spinpolarisierten s-Elektronen, das in der Summe in der Größenordnung von 30 Tesla liegt. Störungen durch nichtmagnetische Nachbaratome äußern sich zumeist in einer Verringerung des effektiven Feldes.

Neben der Feldstärke enthält das Spektrum auch noch eine Information über die Ausrichtung des Magnetfelds bzw. der magnetischen Momente relativ zur Einstrahlrichtung der γ -Strahlung. Die Strahlungscharakteristik der Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ unterscheidet sich von jenen mit $\Delta m = 0$. Letztere erzeugen parallel zum Magnetfeld keine Intensität. Das führt bei Einstrahlung parallel zum Magnetfeld zum Verschwinden der 2. und 5. Linie. Steht das Magnetfeld hingegen senkrecht zur Einfallsrichtung der γ -Quanten, so ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 3:4:1:1:4:3 für die sechs Linien. Bei einer statistischen Verteilung der Feldrichtung ist das Intensitätsverhältnis 3:2:1:1:2:3.

2.1.4 Anwendung

Mößbauerspektroskopie an Eisen eignet sich zur Phasencharakterisierung eisenhaltiger Verbindungen bzw. Legierungen. Der natürliche Anteil des Isotops ^{57}Fe von 2,24 % begrenzt die Nachweisgrenze für Phasenanteile auf typisch 1 %. Höhere Genauigkeit erzielt man durch den Einsatz von ^{57}Fe -angereicherten Proben.

² In einigen exotischen Systemen mit unterdrückter Spin-Gitter-Relaxation kann das Mößbauerspektrum trotz Paramagnetismus magnetische Aufspaltung zeigen, weil die verbleibende Spin-Spin-Relaxation langsamer abläuft als die Larmorpräzession des Kernmoments, typ. 10^{-8}s .

Normalerweise kann wahlweise eine Absorptionsmessung in Transmissionsgeometrie oder eine Messung zurückgestreuter γ -Quanten oder Elektronen erfolgen. In Transmission ist die Schichtdicke nach oben und unten begrenzt. Sie sollte äquivalent zu ungefähr 20 μm natürlichem Eisen sein, um sinnvolle Transmissionsraten zu erzielen. Ferner sollten die Proben ohne Substrat sein oder auf einem dünnen, aus leichten Elementen bestehenden Substrat aufgebracht sein.

Den Nachweis der Elektronen nennt man *Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie* (CEMS), da die Elektronen ursächlich aus Konversionsprozessen stammen. Diese Methode ist wegen der begrenzten Reichweite der Elektronen oberflächen-sensitiv. Die Entkommtiefe ist etwa 100 nm.

Prinzipiell ist auch der Nachweis reemittierter γ -Quanten möglich. Dagegen spricht aber zum einen, daß 90 % der angeregten ^{57}Fe -Atome über innere Konversion zerfallen, und zum anderen, daß bei dickeren Proben eine erhebliche Selbstabsorptionswahrscheinlichkeit für starke, nichtlineare Verzerrungen im Spektrum sorgt.

2.1.5 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie (DCEMS)

Das diskrete Spektrum der erzeugten Konversions- und Augerelektronen erlaubt es, durch Auswertung der Energie der austretenden (Sekundär-)Elektronen in einem geeigneten Spektrometer Informationen über die Tiefe der Ereignisse in der Probe zu gewinnen. Man nennt diese Methode *Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie* (DCEMS³) [Lil85]. Sie eignet sich zur Charakterisierung im mit CEMS zugänglichen Tiefenbereich von bis zu 1 μm . Die Auflösung beträgt an der Oberfläche ca. 1 nm und in 100 nm Tiefe etwa 10 nm.

Durch den Energieverlust beim Transport in der Probe verschiebt sich der Schwerpunkt des Spektrums der Elektronen mit steigender Tiefe des Primäreignisses zu niedrigeren Energien und wird zudem verbreitert. Letztendlich kann jeder Elektronenenergie eine Häufigkeitsverteilung in der Tiefe zugeordnet werden [Gel93]. Durch Messung bei verschiedenen Energien und einer anschließenden Entfaltungsoperation entsteht daraus ein Tiefenprofil der Hyperfeinparameter und der damit assoziierten Phasen.

Ebensogut kann die DCEMS-Methode bei einer konstanten Elektronenenergie benutzt werden, um Informationen aus einer bestimmten Schicht bzw. Tiefe gezielt zu verstärken.

2.2 Magnetowiderstand

Zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Magnetowiderstandsmessungen ist es erforderlich, einen kurzen Überblick über die zu erwartenden Meßeffekte zu geben. Alle hier in Frage kommenden Effekte haben relative Änderungen im Bereich 10^{-2} bis 10^{-4} zur Folge [z.B. Ros92 Ash76, Han00].

³ DCEMS = Depth selective Conversion Electron Mößbauer Spectroscopy

2.2.1 Lorentz-Magnetowiderstand

Der am längsten bekannte Magnetowiderstandseffekt ist der *Lorentz-Magnetowiderstand*, auch *gewöhnlicher Magnetowiderstand* (OMR⁴) genannt. Er tritt in allen Metallen auf, unabhängig von deren magnetischen Eigenschaften.

Ursache ist die Ablenkung der Leitungselektronen im externen Magnetfeld durch die Lorentzkraft. Dabei rotiert die senkrecht zum Magnetfeld stehende Komponente des Elektronenimpulses um die Magnetfeldachse.

$$\omega_c = \frac{e}{m_e^*} B \quad \text{Gl. 2.4}$$

ω_c	Winkelgeschwindigkeit des Zyklotronorbits
m_e^*	effektive Elektronenmasse
B	magnetische Flußdichte

Genauer gesagt wird der Elektronenimpuls entlang der Schnittlinie einer senkrecht zum Magnetfeld stehenden Ebene mit der Fermioberfläche variiert. Das hat im Ortsraum eine ähnliche, aber um 90° um die Magnetfeldachse gedrehte Bahn zur Folge. Infolge der Isotropie amorpher Metalle ist letzteres nicht weiter von Belang.

Wenn gleichzeitig ein elektrisches Feld an der Probe anliegt, baut sich zusätzlich ein Hallfeld auf, das die seitliche Ablenkung der Elektronen im Mittel kompensiert. Die einzelnen Elektronen rotieren nach wie vor um die Richtung des Magnetfeldes, und zwar solange, bis sie durch einen (elastischen) Stoß in einen beliebigen anderen Zustand an der Fermikante gestreut werden. Effektiv führt das bei gleichem externen, elektrischen Feld zu einer reduzierten Leitfähigkeit, da die Elektronen zwischen den Stößen nicht mehr geradlinig in Richtung des externen Feldes beschleunigt werden.

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen sei τ und ω_c die Zyklotronfrequenz. Man kann nun folgende Fälle unterscheiden:

kleine Magnetfelder, $\omega_c \tau \ll 1$

Bei kleinen Magnetfeldern, oder genauer, wenn die Elektronen in der Zeit τ keinen nennenswerten Teil des Zyklotronorbits zurücklegen können, tritt eine geringfügige Erhöhung des Widerstands auf. Sie ist proportional zum Quadrat des Magnetfeldes.

$$\Delta R_{OMR} \propto B^2 \quad \text{Gl. 2.5}$$

ΔR_{OMR} Widerstandsänderung infolge des Lorentz-Magnetowiderstands

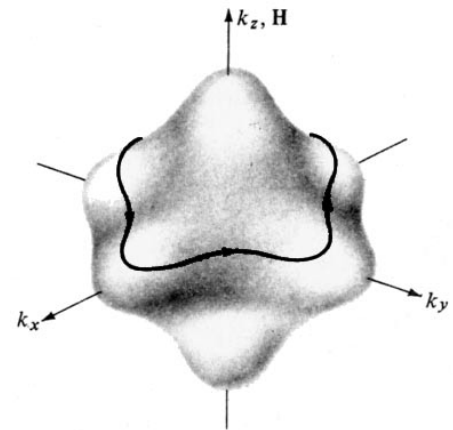


Abb. 2.2: Schnitt der Fermioberfläche mit einer Ebene senkrecht zu H
[Ash76 S. 229]

⁴ OMR = ordinary magneto resistance

große Magnetfelder, $\omega_c \tau \gg 1$

Bei größeren Magnetfeldern kommt es zu einer Reduktion der Feldabhängigkeit auf $\Delta R_{OMR} \propto |B|$ oder zur Sättigung des OMR-Effekts. Ursache ist, daß die Elektronen auf diese Weise nicht beliebig weit von ihrem Kurs abgebracht werden können⁵.

Der OMR-Effekt hat eine typische Größenordnung von 0,1 % und führt stets zu einer *Erhöhung* des Widerstands mit dem Feld.

2.2.2 Anisotroper Magnetowiderstand

Bei magnetisch geordneten Proben findet man den *anisotropen Magnetowiderstand* (AMR). Er hängt als einziger Magnetowiderstandseffekt von der relativen Ausrichtung des elektrischen Stromes zu den magnetischen Momenten ab.

Der Effekt ist eine Folge der durch die Spin-Bahn-Kopplung ausgerichteten 3d- Orbitale. Die damit verbundene anisotrope Verteilung der Ladungsdichte führt zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zur Magnetisierungsrichtung.

Da es eine parallele und zwei senkrechte Dimensionen gibt und sich im Mittel der Widerstand einer ungeordneten Probe ergeben muß, ist der longitudinale AMR normalerweise doppelt so groß und von entgegengesetztem Vorzeichen wie der transversale. Das Vorzeichen selbst hängt von der elektronischen Konfiguration des jeweiligen Materials ab.

Der Effekt liegt begrenzt durch den Beitrag der 3d-Elektronen zur Leitfähigkeit in der Größenordnung $\lesssim 2\%$. Er findet Anwendung in der Sensorik.

Die Widerstandsänderung aufgrund des AMR-Effekts ist ein eindeutiges Zeichen für eine magnetische Ausrichtung der Momente.

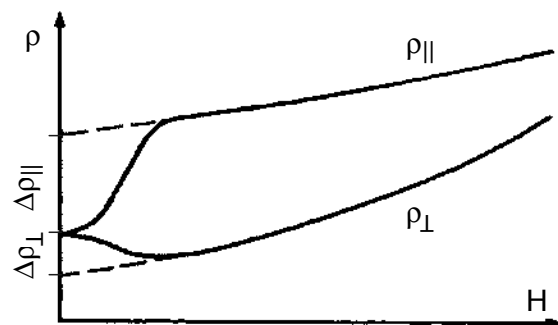


Abb. 2.3: Beispiel für AMR, Lorentz-MR überlagert

2.2.3 Spin-Disorder-Magnetowiderstand

Leitungselektronen können auch direkt an den Spins gestreut werden. Der Mechanismus ist vergleichbar zu dem bei der Streuung an Störstellen jeglicher Art. Es kommt zur Bildung bzw. Absorption von Magnonen.

Der Widerstand fällt mit steigender Ordnung im Spinsystem. Da diese im allgemeinen durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes erhöht wird, ist der Spin-Disorder-Magnetowiderstand negativ. Er ist typisch für Antiferromagnete und liegt in der Größenordnung von $\lesssim 0,1\%$.

⁵ Das gilt nicht für Einkristalle. Sie zeigen entweder Sättigung oder quadratische Feldabhängigkeit, abhängig davon, ob die Fermioberfläche offene Orbits hat oder es sich um ein kompensiertes Material handelt ($N_e = N_h$).

2.3 Spingläser

2.3.1 Frustration

Als *Spinglas* beschreibt man einen Zustand einer Ansammlung von magnetischen Momenten, (weit) jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts. Notwendige Voraussetzung für die Bildung eines Spinglases ist die *Spinfrustration*.

Spinfrustration ist die Folge *konkurrierender Wechselwirkungen*. Das bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen den Momenten einer statistischen Verteilung unterliegt, die sowohl positive (parallele) als auch negative (antiparallele) Kopplung einschließt. Die Natur der zugrundeliegenden Wechselwirkung ist dabei zweitrangig. Üblicherweise handelt es sich entweder um die *direkte Austauschwechselwirkung* oder um die sogenannte *RKKY-Wechselwirkung*⁶.

Eine Verteilung der direkten Austauschkopplung setzt eine amorphe Struktur oder eine zufällige Besetzung von Gitterplätzen (mit verschiedenen Atomsorten) voraus, zumal die direkte Austauschkopplung zwischen zwei Atomen ausschließlich von der elektronischen Konfiguration der beteiligten Atome und deren Abstand abhängt.

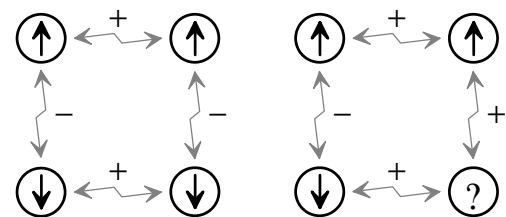


Abb. 2.4: konkurrierende Wechselwirkung
links: unfrustrierte Spinkonfiguration
rechts: frustrierte Spinkonfiguration

2.3.2 Clusterglas

Die einzelnen Momente eines Spinglases müssen nicht notwendigerweise atomar sein. Es kann sich auch um eine Ansammlung ferromagnetisch gekoppelter Atome handeln, die untereinander wechselwirken. In diesem Fall spricht man von einem *Clusterglas*.

2.3.3 Zufällige Anisotropie

Analog zur Kristallanisotropie kommt es in amorphen Proben durch die Spin-Bahn-Kopplung, der jeweiligen lokalen Umgebung folgend, zu einer *zufälligen, lokalen Anisotropie*. Diese führt zwar auch zu einer Art Spinfrustration und zerstört die magnetische Fernordnung, sie ist jedoch für das Auftreten des Spinglaszustands nicht hinreichend. In Kombination mit konkurrierender Wechselwirkung begünstigt sie die Bildung eines Clusterglases [Fis91 Kap. 13].

⁶ RKKY = Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida [Rud54]. Die RKKY-Wechselwirkung ist eine durch die Polarisation der Leitungselektronen in der Umgebung magnetischer Momente hervorgerufene Kopplung eben dieser Momente. Sie oszilliert mit einer Periode von $2k_F$. Üblicherweise ist sie nur in Abwesenheit der direkten Austauschkopplung, also in verdünnten Systemen, relevant.

2.3.4 Transversales Spinglas

In Anwesenheit eines externen Feldes kann es zur Bildung eines *transversalen Spinglases* kommen, auch *xy-Spinglas* genannt. Dabei bilden die Momente mit ihrer zur Feldrichtung, z , parallelen Komponente eine gewöhnliche magnetische Ordnung, z.B. Ferromagnetismus. In den zu z senkrechten Achsen bilden sie jedoch ein zweidimensionales Spinglas. Den Phasenübergang nennt man *Gabay-Toulouse-Linie* [Gab81].

Das transversale Spinglas ist besonders in bezug auf DC-Magnetometrie von Bedeutung, weil diese ein externes Magnetfeld zur Messung erfordert.

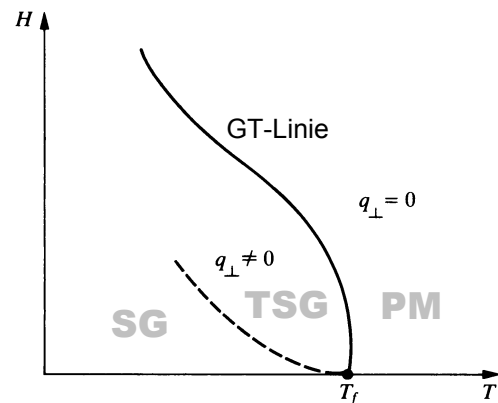


Abb. 2.5:
Skizze der Gabay-Toulouse-Linie [Fis91]

2.3.5 Dynamik und magnetische Eigenschaften

Ein Spinglas hat im Gegensatz zu anderen magnetischen Ordnungen keinen exakt definierten Grundzustand. Zustände ähnlicher Energie liegen im Konfigurationsraum oft weit auseinander. Das gilt auch in der Umgebung des absoluten Energieminimums, das von zahlreichen, gänzlich unterschiedlichen Konfigurationen gebildet wird, die quasi entartet sind.

Die zerklüftete Potentiallandschaft hat eine Vielzahl lokaler Minima. Jedes von ihnen ist durch mehr oder minder hohe Potentialbarrieren von seinen Nachbarn isoliert. Bei endlicher Temperatur kann das Spinglas thermisch relaxieren. Die Relaxationszeiten reichen dabei von 10^{-12} s bis hin zu geologischen Zeitskalen.

Bei $T = 0$ kann sich die Magnetisierung nur ändern, wenn die durch ein externes Feld eingebrachte Energie die Höhe der Potentialbarrieren zu im Konfigurationsraum benachbarten Zuständen erreicht. Dazu sind vergleichsweise hohe Felder erforderlich, da die Spins kein kollektives Moment bilden, an dem das Feld effektiver angreifen könnte.

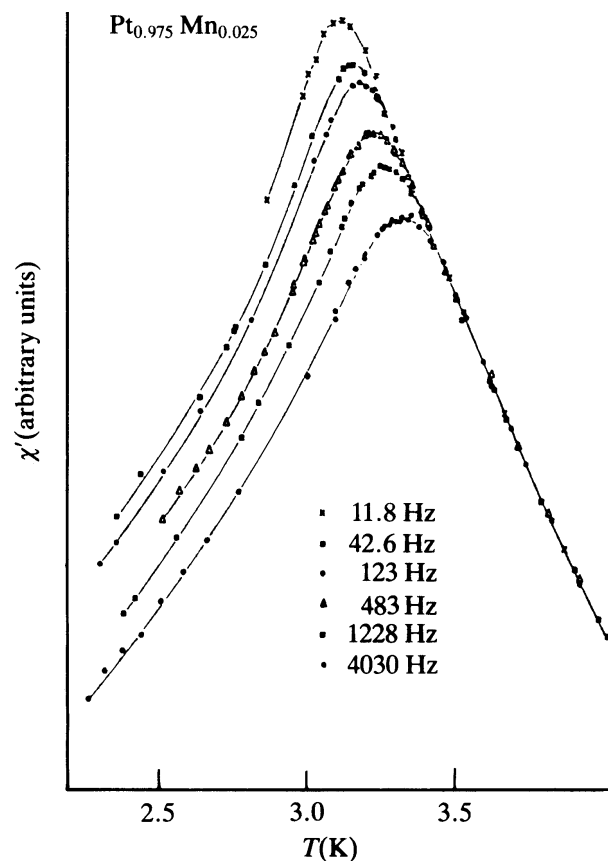


Abb. 2.6: AC-Suszeptibilität von $Pt_{1-x}Mn_x$ [Lec83]

Mit steigender Temperatur wird ein immer größerer Teil des Konfigurationsraums in experimentell zugänglichen Zeitskalen erreichbar. Man beobachtet bei AC-Suszeptibilitätsmessungen einen Anstieg mit der Temperatur bis zu einem Maximum. Seine Lage hängt von der Zeitkonstante der verwendeten Meßmethode ab (Abb. 2.6). Dieses Maximum wird *Spin-Einfrier-Temperatur* genannt.

Man definiert die *Spinglastemperatur* als diejenige Temperatur, bei der die Relaxationszeitkonstante einen vorgegebenen Wert schneidet - bei Gläsern üblicherweise 100 Sekunden.

2.3.6 Innere Energie

Der Hamilton Operator eines Spinglases besteht im wesentlichen aus drei Termen:

- die Austauschwechselwirkung,
- die (lokale) Anisotropie und
- die magnetische Dipolwechselwirkung.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i (\mathbf{D}_i \cdot \mathbf{S}_i)^2 - \sum_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad \text{Gl. 2.6}$$

$\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$	Spinvektor des Spins i bzw. j
J_{ij}	Austauschkopplungskonstante für die Spins i und j
\mathbf{D}_i	Anisotropievektor des Spins i (Term niedrigster Ordnung ⁷)
\mathbf{h}_i	Wirkung des magnetischen Feldes am Ort des Spins i , $\mathbf{h}_i = -g\mu_B \mathbf{B}_i$

2.3.7 Modelle

Die exakte Lösung des Spinglasproblems ist praktisch unmöglich. Daher sind eine Reihe vereinfachter Modelle zur Beschreibung entwickelt worden, von denen hier nur zwei charakteristische genannt seien.

Ising Spins, Sherrington-Kirkpatrick-Model [She75]

Ising Spins können nur die zwei Zustände $\mathbf{S} = \pm \mathbf{e}_z$ annehmen, kurz $S = \pm 1$. Dadurch reduziert sich Gl. 2.6 zu einer skalaren Gleichung. Der Anisotropieterm entfällt. Trotz der groben Vereinfachung erklärt dieses Modell das Auftreten des Spinglaszustands unterhalb einer bestimmten Temperatur qualitativ.

Vektor Spins, Heisenberg-Modell

Im Heisenberg-Modell sind die Spinvariablen Vektoren, die sich frei ausrichten können. Eine lokale Anisotropie wird nach wie vor vernachlässigt. Das Modell kommt der Realität schon sehr nahe. Es kann beispielsweise das Auftreten des transversalen Spinglases in Anwesenheit eines externen Feldes erklären (vgl. Kap. 2.3.4).

⁷ Während in kristallinen Systemen höhere Symmetrien für Anisotropieterme höherer Ordnung sorgen, sind diese in amorphen Systemen vernachlässigbar. Es bleibt nur der Term der uniaxialen Anisotropie relevant.

3 Proben

Dieses Kapitel behandelt die Verfahren, die zur Herstellung und Qualitätssicherung der Proben angewandt wurden. Zudem beschreibt es die Bestimmung der physikalischen und geometrischen Größen, die für die Auswertung der in den folgenden Kapiteln behandelten Meßmethoden erforderlich sind.

3.1 Herstellung

Die Proben sind durch Koverdampfen von Eisen (99,999 %) und Scandium (99,99 %) unter UHV-Bedingungen ($< 10^{-9}$ mbar) auf 0,5 mm dicke Silizium-Wafer hergestellt worden. Die Wafer befinden sich während des Aufdampfvorgangs auf einem mit flüssigem Stickstoff auf etwa 100 Kelvin gekühlten Halter. Dadurch bildet sich eine metastabile amorphe Struktur.

Die Zusammensetzung wurde im Bereich von 8 at% bis 86 at% Scandium variiert. Proben mit geringem Scandiumgehalt sind besonders kritisch bezüglich der Bildung von α -Eisen und stellen hohe Anforderungen an die Substratkühlung.

Die Proben wurden, sofern sie sich nicht in einer Meßapparatur befanden, in flüssigem Stickstoff eingelagert, um die Oxidation und strukturelle Veränderungen zu verhindern.

3.2 Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur

Im ersten Untersuchungsschritt galt es, kristalline und teilkristalline Proben auszusondern und die Reproduzierbarkeit der Präparation zu bestätigen. Dafür bietet sich die Mößbauerspektroskopie an Eisen bei Raumtemperatur an. Sie kann selbst kleine Anteile an kristallinem Eisen in der Größenordnung 1 % eindeutig erkennen, da diese bei Raumtemperatur magnetisch ordnen.

Alle Proben wurden mit der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) untersucht. Dabei werden die beim Zerfall des angeregten Zustands entstehenden Konversions-, Auger- und deren Sekundärelektronen detektiert. Die Methode ist, begrenzt durch die Reichweite der Elektronen, oberflächensensitiv auf rund 100 nm, was in etwa der Schichtdicke entspricht. Das gewährleistet ein optimales Signal-Untergrund-Verhältnis.

Details über den Auswertungsprozeß, sowie eine vollständige Liste der Hyperfeinparameter finden sich in Anhang B Spektren siehe Abb. B.1.

3.2.1 Hyperfeinparameter

3.2.1.1 Isomerieverschiebung

Neben der Qualitätskontrolle liefern diese Messungen noch weitere Informationen. Darunter die Isomerieverschiebung, die durch die Elektronendichte am Ort der Eisenatome bestimmt ist. Diese enthält Informationen über deren chemische Umgebung. Kristalline Proben setzen sich auch in diesem Parameter deutlich ab.

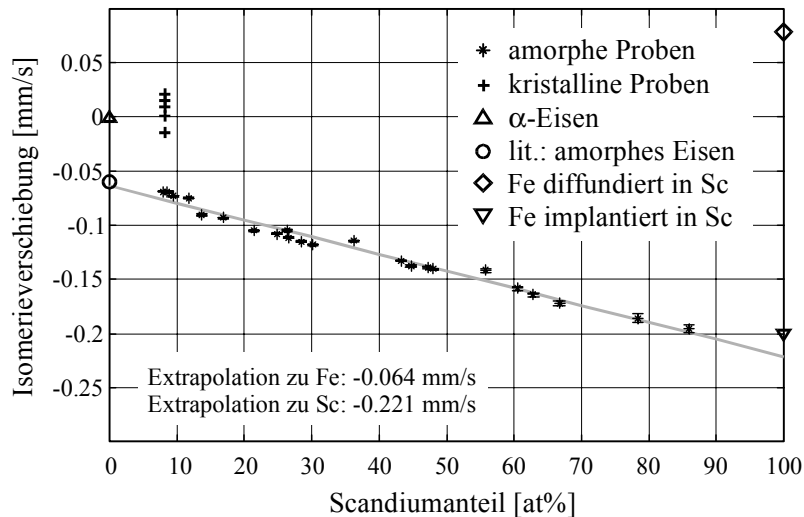


Abb. 3.1: Mößbauer-Messung aller Proben bei Raumtemperatur: mittlere Isomerieverschiebung relativ zu α -Eisen (Meßpunkte) sowie Anpassung der amorphen Proben mit einer Geraden (grau). Bei den kristallinen Proben (+) wurde auf eine exakte Bestimmung der Zusammensetzung verzichtet.

Die lineare Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Scandiumkonzentration zeugt von einem stetigen Verhalten beim Elektronentransfer von Eisen zu Scandium. Ferner liefert Abb. 3.1 ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung.

Die Extrapolation der Daten zu reinem Eisen erlaubt einen Vergleich mit dem Literaturwert für amorphes Eisen, -0,06 mm/s, mit guter Übereinstimmung. Dieser Wert ist durch Extrapolation zahlreicher, amorpher Eisen-Übergangsmetall-Legierungen bestimmt worden [Xia87].

3.2.1.2 Quadrupolaufspaltung

Alle Proben zeigen bei Raumtemperatur eine Quadrupolaufspaltung. Diese ist eine unmittelbare Folge der in der amorphen, binären Legierung gebrochenen Symmetrie und der kovalenten Bindung zwischen Eisen und Scandium. Auch dieser Parameter hat eine systematische Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die ursächlichen Zusammenhänge sind jedoch weitaus komplizierter als bei der Isomerieverschiebung, was eine direkte Interpretation erschwert.

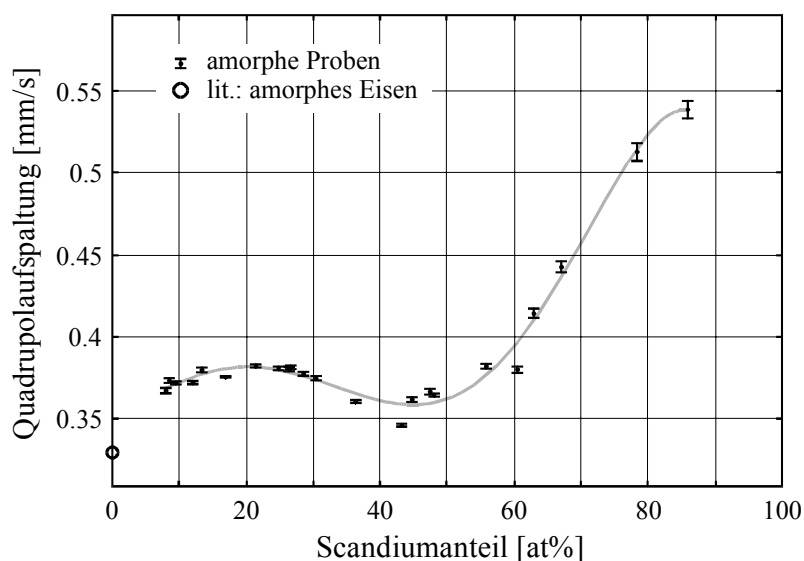


Abb. 3.2: Mößbauer-Messung aller Proben bei Raumtemperatur: mittlere Quadrupolaufspaltung (Punkte) sowie Approximation mit einem Polynom 5. Ordnung (grau)

3.2.1.3 Verteilung und Korrelation der Hyperfeinparameter

Die lokale Umgebung der Eisenatome unterliegt statistischen Fluktuationen. Das führt dazu, daß sowohl die Isomerieverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung eine Verteilung haben. Bei der Auswertung wurde zunächst der einfachste Fall einer symmetrischen Gaußverteilung für beide Parameter angenommen. Die Verteilungsparameter sind jedoch im Spektrum korreliert. Bei symmetrischen Verteilungen ist eine Unterscheidung grundsätzlich unmöglich.

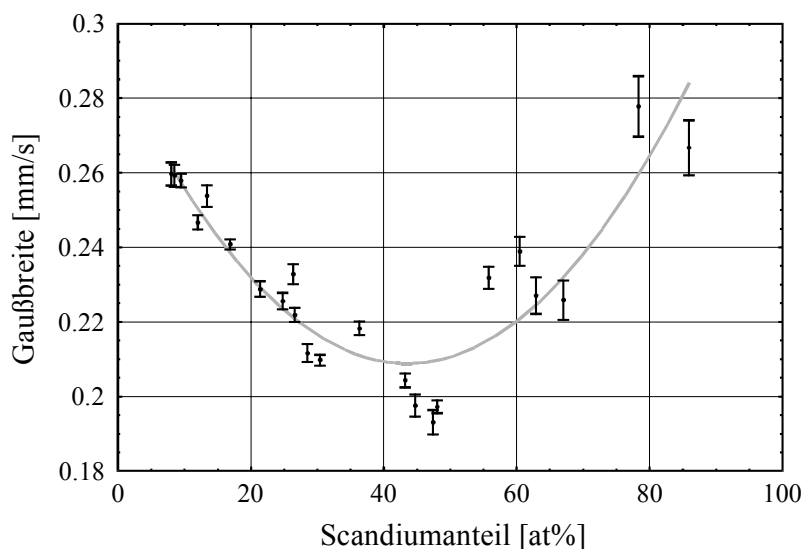


Abb. 3.3:
Mößbauer-Messung aller
Proben bei Raumtempe-
ratur:
Gaußbreite der Linien
(Punkte) sowie Approxi-
mation mit einem quadra-
tischen Polynom (grau)

Während in den Mößbauerspektren eine Verteilung von Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung untrennbar ist, äußert sich eine *Korrelation* dieser Hyperfeinparameter im Spektrum deutlich. Es führt für jedes Spektrum zu einer breiteren und einer schmalen Mößbauerlinie, da die Linienlagen bei der einen Linie stark überlappen bei der anderen hingegen weniger.

Der Korrelationsparameter ist definiert als Änderung der Isomerieverschiebung im Verhältnis zur Änderung der Quadrupolaufspaltung, jeweils bezogen auf ihren Mittelwert.

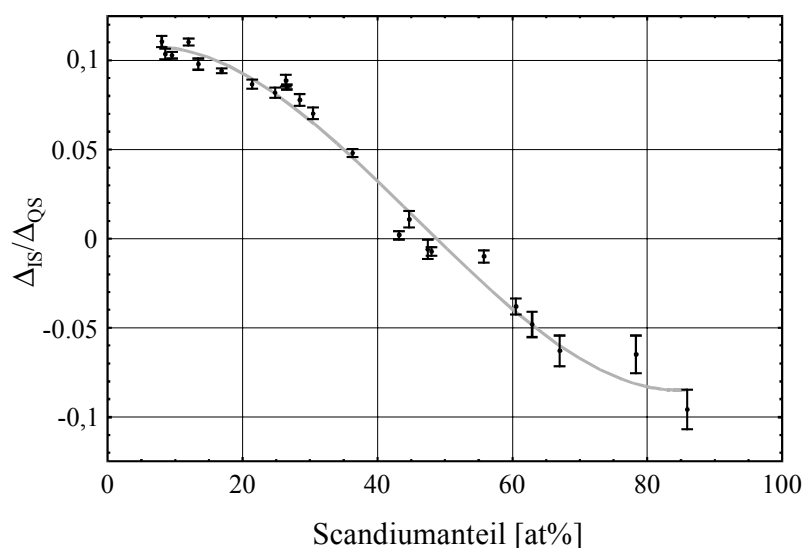


Abb. 3.4:
Mößbauer-Messung aller
Proben bei Raumtempe-
ratur:
Korrelation zwischen
Quadrupolaufspaltung
und Isomerieverschiebung
sowie Approximation mit
einem Polynom
3. Ordnung (grau)

Die Korrelation erklärt sich wie folgt: je nach Zahl der Scandiumatome in der Umgebung verändert sich die Isomerieverschiebung aufgrund der unterschiedlichen Zahl von Valenzelektronen. Gleichzeitig ändert sich aber auch die Symmetrie und damit der elektrische Feldgradient.

3.2.1.4 Zusammenfassung

Die Isomerieverschiebung ändert sich mit steigender Zahl von Scandiumnachbarn in der Umgebung des Eisens linear zu negativen Werten. Die Quadrupolaufspaltung verhält sich abhängig von der Zusammensetzung unterschiedlich. Unter Annahme eines einfachen Modells, bei dem nur die unterschiedliche Elektronenaffinität der Atomsorten eingeht, ist eine qualitative Deutung der Ergebnisse möglich.

1. Bei wenigen Scandiumnachbarn bedeutet ein zusätzliches Scandiumatom eine Verringerung des Erwartungswerts des Feldgradienten. Die Korrelation zur Isomerieverschiebung ist positiv.
Ein Scandiumatom in der Nachbarschaft des Eisens erzeugt einen Feldgradienten von $V_{ZZ,Sc}$. Ein zweites Sc-Atom sei nun, vom Eisen aus gesehen, in einem Winkel α . Dieser liegt im Bereich von einem minimalen Winkel (Sc-Sc Atomabstand) bis zu 180° . In ersterem Grenzfall würde der Feldgradient verstärkt (aber nicht verdoppelt), in letzterem vollständig kompensiert. Im Mittel ergibt sich ein kleinerer Wert.
2. Wenn die Nachbarschaft bereits vorwiegend aus Scandium besteht, bedeutet analog ein weiteres Eisenatom eine Verringerung des Feldgradienten. Die Korrelation zur Isomerieverschiebung ist negativ.
3. In der Nähe der 50:50 Zusammensetzung verschwindet zwar der Feldgradient nicht, doch halten sich positive und negative Korrelationen die Waage. Im Mittel verschwindet die Korrelation und die Mößbauerspektren werden symmetrisch.
4. Die starke Asymmetrie der mittleren Quadrupolaufspaltung bezüglich der Scandiumkonzentration ist zunächst einmal die Folge davon, daß der Feldgradient reziprok mit der Eisenhäufigkeit in der Nachbarschaft skaliert. Demzufolge würde man sogar eine noch höhere Asymmetrie erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, kann man als Indiz für eine nichtstatistische Verteilung der Atome in der Probe werten. Das wird in der Diskussion unter Berücksichtigung von EXAFS-Messungen bestätigt (Kap. 8.3.2).

3.2.2 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie

An einer Probe wurde exemplarisch eine DCEMS-Messung bei Raumtemperatur durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.5). Damit konnte zum einen die Dicke des Oberflächenoxids bestimmt werden, zum anderen erlaubt es der lineare Zusammenhang der Isomerieverschiebung mit dem Scandiumgehalt eine obere Schranke für die vertikale Schichthomogenität anzugeben.

Dicke des Oberflächenoxids	$\approx 2 \text{ nm}$
vertikale Homogenität der Probenzusammensetzung	$\lesssim 1 \%$
Art des Oberflächenoxids	Fe_2O_3

Auch Scandium bildet ein dreiwertiges Oxid, da die Mößbauer-Messungen aber nur Eisenatome erfassen, ist es nicht überraschend, die Hyperfeinparameter von Fe_2O_3 zu finden.

Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur kurz nach der Herstellung und ca. 2 Jahre später, ohne signifikanten Unterschied im Ergebnis.

3.3 Röntgendiffraktometrie

An den meisten Proben⁸ wurden Dünnschicht-Röntgendiffraktogramme mit Kupfer K_{α} -Strahlung (1,54 Å) unter streifendem Einfall von 1° aufgenommen [Ban99 S.21]. Das diente dem Nachweis der amorphen Struktur und damit der Qualitätskontrolle. Da die Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur bei der Unterscheidung nanokristalliner und amorpher Strukturen die empfindlichere Methode ist (zumindest bei den kritischen, eisenreichen Zusammensetzungen), wurde die Röntgendiffraktometrie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft.

3.4 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Zur Bestimmung der exakten Stöchiometrie sind an allen Proben RBS-Messungen⁹ durchgeführt worden. Dabei wird die elastische Coulomb-Rückstreuung von α -Teilchen an den Atomkernen betrachtet [Chu78].

$$E_S = E_0 \cdot \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{M(m + M)} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.1}$$

E_0, E_S Energie des Projektils vor bzw. nach dem Stoß
 M, m Masse des Targetkerns bzw. des Projektils (4u)
 θ Streuwinkel

Die Primärenergie der α -Teilchen betrug 3 MeV, um Eisen und Scandium sauber zu trennen, der Detektionswinkel 171°. Je nach Masse des Targetkerns ergibt sich bei den gegebenen Parametern eine andere Maximalenergie der zurückgestreuten Teilchen. Beim Transport durch die Probe erleiden die α -Teilchen einen zusätzlichen Energieverlust vor und nach dem Stoß. Dieser erlaubt Rückschlüsse auf die dabei durch die Probe zurückgelegte Strecke.

$$\Delta E_t = - \int_0^t \frac{dE}{dx} \frac{1}{\cos \theta} dx \quad \text{Gl. 3.2}$$

ΔE_t Energieverlust beim Transport in die oder aus der Probertiefe t
 $\frac{dE}{dx}$ nuklearer Energieverlust beim Transport der α -Teilchen
 θ vor der Rückstreuung: 0, nachher: Detektionswinkel

Eine Anpassung der Daten mit dem Programm *SimNRA 4.0* [May97] liefert die Zusammensetzung und die spezifische Flächenbelegung der Schicht.

An einigen Proben sind RBS-Messungen an verschiedenen Stellen durchgeführt worden. Die Abweichungen in der Zusammensetzung liegen unter 0,5 at%.

Abb. 3.5 zeigt ein exemplarisches RBS-Spektrum. Es ergibt einen Scandiumanteil von 21,3(2) at% und eine Flächenbelegung von $574 \cdot 10^{15}$ at/cm². Das Oberflächenoxid liegt etwa bei Kanal 350 im Bereich der Nachweisgrenze. Die Daten der anderen Proben sind unter Anhang A.1 aufgelistet.

⁸ Für eine Liste der Proben siehe Anhang A.2

⁹ RBS = Rutherford Back Scattering

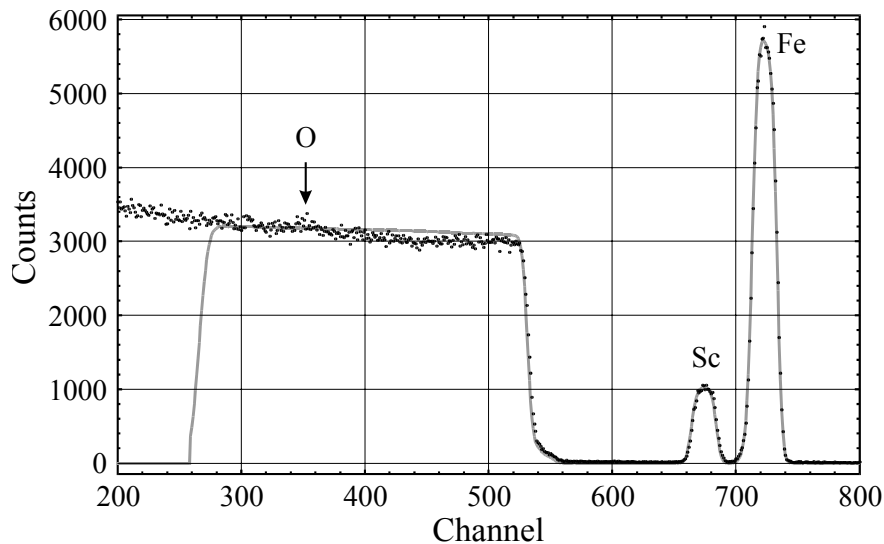


Abb. 3.5: RBS-Messung an der Probe FeS22 und Anpassung mit SimNRA (grau)

3.5 Röntgenreflektometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden Reflektometrie-Messungen an einigen Proben mit Kupfer K_{α} -Strahlung ($1,54 \text{ \AA}$) im 2θ -Winkelbereich von $0,1^{\circ}$ bis 6° durchgeführt¹⁰.

Dabei wird ausgenutzt, daß unterschiedliche Materialien unterschiedliche Brechungsindizes haben, die im wesentlichen von der Dichte abhängen. Dadurch wird an jeder Grenzfläche ein Teil der Röntgenstrahlung reflektiert. Die Periodizität der dabei entstehenden Interferenzen gibt Aufschluß über die jeweiligen Schichtdicken. Weil der Brechungsindex kleiner als eins ist, kommt es bei sehr kleinen Winkeln zur Totalreflexion. Der Totalreflexionswinkel gibt Aufschluß über die Dichte der Schicht. Nähere Informationen zu dieser Methode finden sich beispielsweise in [Dai99].

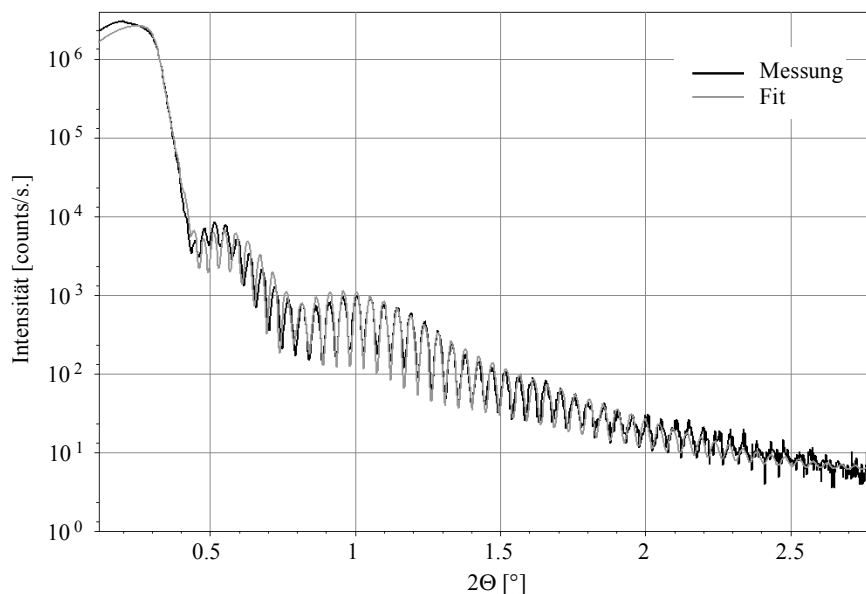


Abb. 3.6: Reflektometrie-messung der Probe FeS22, 21,4 at% Sc mit Anpassung (grau)

¹⁰ Für eine Detaillierte Liste der Ergebnisse siehe Anhang A.1.

Die Reflektometrie liefert darüber hinaus die Dicke des Oberflächenoxids. Dieses erschwert die direkte Dichtebestimmung, zumal der Sauerstoffanteil nur geschätzt werden kann. Im folgenden sei angenommen, daß es sich sowohl bei Eisen, als auch bei Scandium um dreiwertiges Oxid handelt, was für beide Metalle typisch ist. Im Fall von Eisen ist das durch Mößbauerspektroskopie belegt.

Die Auswertung der Reflektometriedaten offenbart, daß es sich bei dem Oxid um eine Schicht mit sehr geringer mittlerer Dichte ($< 3 \text{ g/cm}^3$) handelt, die zudem einen Gradienten zeigt. Der Gradient wurde näherungsweise durch eine zweigeteilte Oberflächenoxidschicht angepaßt, da das verwendete Programm, *Rayflex 2.21*, keine Gradienten kennt.

Material	Dichte [g/cm^3]	Dicke [\AA]	Rauhigkeit [\AA]
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Sc}_{0,2})_2\text{O}_3$	2,86	32,8	13,7
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Sc}_{0,2})_2\text{O}_{1,5}$	4,17	44,2	6,5
$\text{Fe}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}$	5,49	862,1	11,6
Si-Substrat	2,33	-	4,9

Die geringe Dichte deutet auf eine Porosität an der Oberfläche hin. Die Dicke des Oxids liegt bei scandiumreichen Proben bei bis zu 10 nm. Wenn man dies aber mit der Dichte gewichtet, kommt man zu einer Massenbelegung, die äquivalent zu maximal 4 nm kristallinem Oxid ist. Eine tiefenaufgelöste Mößbauer-Messung an einer Probe mit 17 at% Scandium liefert $\approx 2 \text{ nm}$ (vgl. Kap. 3.2). Für alle verwendeten Meßmethoden außer der Reflektometrie ist, wenn überhaupt, nur die Massenbelegung des Oxids von Belang.

3.6 Dichte

Zusammen mit der atomaren Flächenbelegung aus den RBS-Daten ist es möglich, die Dichte der Eisen-Scandium-Schicht mit einer erheblich höheren Genauigkeit zu bestimmen, als es Reflektometrie alleine erlauben würde. Das ist unter anderem für die Auswertung der EXAFS-Daten erforderlich.

$$\rho = 10^6 \cdot \frac{x A_{\text{Sc}} + (100 - x) A_{\text{Fe}}}{N_A} \cdot \frac{n_A}{d} = \frac{558 - 10,8x}{6,023 \cdot 10^{17}} \frac{\text{g}}{\text{at}} \cdot \frac{n_A}{d} \quad \text{Gl. 3.3}$$

ρ	Dichte der Eisen-Scandium-Schicht [g/cm^3]
$A_{\text{Sc}}, A_{\text{Fe}}$	atomare Masse von Scandium (45 g/mol) bzw. Eisen (55,8 g/mol)
x	Scandiumanteil aus RBS [at%]
N_A	Avogadro-Zahl: $6,023 \cdot 10^{23} \text{ at/mol}$
n_A	atomare Flächenbelegung aus RBS [at/cm^2]
d	Schichtdicke aus Reflektometrie [\AA]

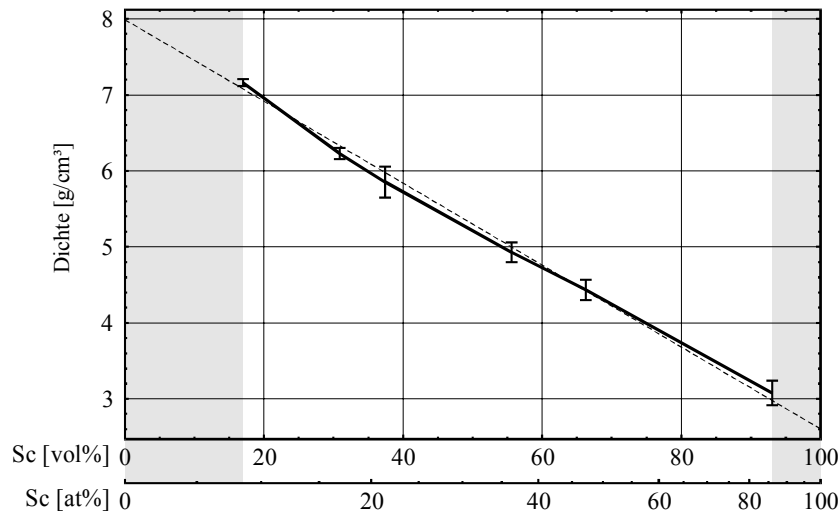


Abb. 3.7:
Dichte der
 $Fe_{100-x}Sc_x$ Proben
aus Reflektometrie-
messung in
Kombination mit
RBS,
linearer Fit
(gestrichelt) mit
Extrapolation
(grau hinterlegt)

Es ist zu beachten, daß die lineare Abhängigkeit der Dichte vom Scandiumanteil nur gilt, wenn dieser als Volumenanteil angegeben wird. Zur Umrechnung wurde näherungsweise das Verhältnis der Atomvolumina in der jeweils dichtest gepackten metallischen Phase verwendet. Das entspricht der dritten Potenz des Verhältnisses der Nächsten-Nachbar-Abstände.

$$x_{Sc,V} = \frac{100}{\left(\frac{100}{x_{Sc,at}} - 1\right) \left(\frac{r_{Fe}}{r_{Sc}}\right)^3 + 1}$$

Gl. 3.4

$x_{Sc,V}$ Scandiumanteil [vol%]

$x_{Sc,at}$ Scandiumanteil [at%]

r_{Fe} Nächster-Nachbar-Abstand von γ -Eisen: 2,50 Å

r_{Sc} Nächster-Nachbar-Abstand von Scandium: 3,25 Å

Die Dichte der nicht gemessenen Proben ist, soweit erforderlich, linear interpoliert worden. Die Lage der Meßpunkte sowie die lineare Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Zusammensetzung (vgl. Abb. 3.1) rechtfertigen diese Vorgehensweise.

3.7 Wägung und Oberflächenbestimmung

Für integrale Meßmethoden, wie Magnetometrie, ist es erforderlich, das Volumen der Schicht zu kennen. Dazu wurden die beschichteten Substrate mit 1200 dpi gescannt und anschließend die Zahl der zur Oberfläche gehörigen Pixel (automatisiert) gezählt. Jedes Pixel entspricht einer Fläche von $\left(\frac{1}{1200} \text{ Zoll}\right)^2$ bzw. $448 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$.

Die Genauigkeit dieser Methode ist durch die Erkennbarkeit der Probenkontur sowie Beschädigungen an den Probenrändern begrenzt und beträgt etwa $\pm 10 \%$. Das ist besser, als die indirekte Bestimmung durch Wägung des Substrats unter Berücksichtigung der Waferdicke und der Dichte von Silizium, denn die Bruchkanten sind oft, der Kristallstruktur der Wafer folgend, stark geneigt.

Eine Wägung ist dennoch erforderlich, da für Magnetometriemessungen das Signal des Substrats abgezogen werden muß.

Ein weiteres Ergebnis der Oberflächenbilder ist die exakte Geometrie. Diese dient der Berechnung des Korrekturfaktors für die Widerstandsmessungen (Kap. 5.3).

4 Magnetometrie

Magnetometrie bildet die Basis für die Identifikation vieler magnetischer Phasen. In diesem Kapitel werden die an den Proben durchgeführten Magnetometriemessungen beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Eine Interpretation im Kontext der anderen Meßmethoden folgt in Kapitel 8.

4.1 Meßapparatur

Alle Magnetometriedaten sind in einem SQUID-Magnetometer¹¹ (Quantum Design, MPMS) aufgenommen worden. Es handelt sich um ein supraleitendes Gradiometer zweiter Ordnung, das in einem ebenfalls supraleitenden Magneten montiert ist. In letzterem können Magnetfelder bis zu 7 Tesla erzeugt werden. Das supraleitende Pickup-System erlaubt die Messung der absoluten Magnetisierung bis hinab zu 10^{-6} emu. Der Durchflußkryostat arbeitet von 1,7 bis 400 Kelvin.

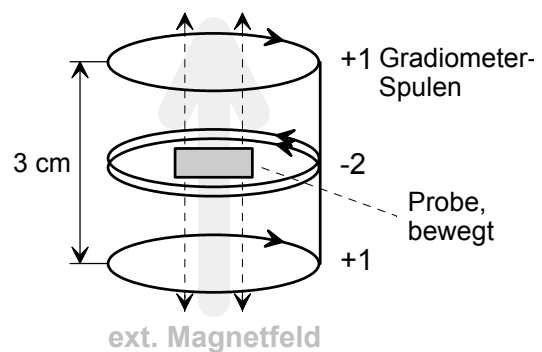


Abb. 4.1. Anordnung der Pickupspulen im Gradiometer [Qua90]

Gemessen wird die Änderung des magnetischen Flusses in den Pickupspulen in Abhängigkeit von der Probenposition. Dieses Signal hängt nur von der Magnetisierung der Probe und der Geometrie ab (Abb. 4.2). Die Ausdehnung der Probe kann das Signal systematisch verändern. Dabei kann einzig die Höhe kritisch werden, sofern sie 3 mm übersteigt. Die anderen Probendimensionen sind aufgrund ihrer meßtechnischen Grenzen vernachlässigbar.

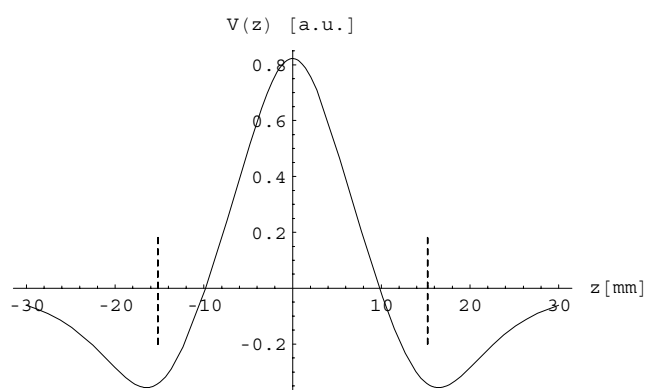


Abb. 4.2:
SQUID-Antwort in Abhängigkeit der Probenposition für eine punktförmige Probe. Die gestrichelten Linien markieren die Lage der äußeren Pickupspulen.

Die Messungen wurden an ca. $2,5 \times 7 \text{ mm}^2$ großen Fragmenten der beschichteten Wafer durchgeführt. Die Proben wurden mit der Schichtebene entlang des Magnetfeldes ausgerichtet, um den Entmagnetisierungsfaktor näherungsweise auf null zu halten. Als Ergebnis erhält man letztlich das integrale magnetische Moment der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Magnetfeld.

¹¹ SQUID = Superconducting Quantum Interference Device

4.2 Meßprozeduren

Da die Magnetisierung häufig von der Vorgeschichte der Probe abhängt, verwendet man bestimmte vordefinierte Prozeduren zum Meßablauf.

4.2.1 Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Messungen

Besonders aussagekräftig bezüglich der lokalen magnetischen Kopplung ist die sogenannte Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Messung (kurz ZFC/FC). Sie erlaubt es, remanente Magnetisierungsvorgänge zu beobachten. Die Prozedur ist wie folgt:

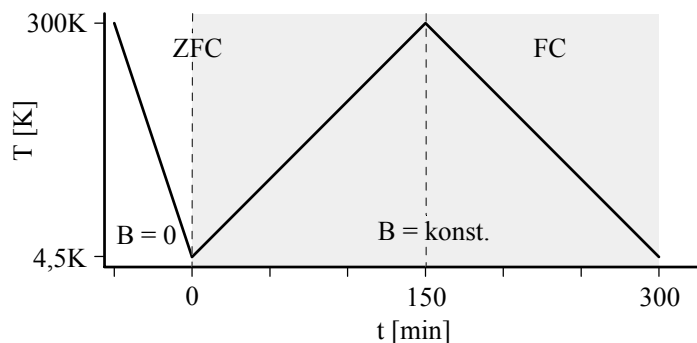


Abb. 4.3:
ZFC/FC Meßprozedur.
Bei $t = 0$ wird das externe
Magnetfeld eingeschaltet
und im gesamten grau
hinterlegten Bereich konti-
nuierlich die Magnetisie-
rung gemessen.

Das angelegte Magnetfeld liegt im Bereich zwischen 50 und 1000 Oe.

Für Spingläser ist die Trennung reversibler und irreversibler magnetischer Eigenschaften von besonderem Interesse. Irreversibel bedeutet in diesem Zusammenhang, daß abhängig von der Probengeschichte verschiedenste metastabile Zustände präpariert werden können. Allgemein kann jedem dieser Zustände eine Relaxationszeitkonstante zugeordnet werden. Diese kann abhängig von inneren und äußeren Parametern über viele Größenordnungen von Pikosekunden bis hin zu geologischen Zeitskalen variieren. Anders gesagt, sie kann die Grenzen der experimentellen Wahrnehmung in beide Richtungen verlassen. Während sich die kurzlebigen Zustände der Beobachtung mit den hier verwendeten Methoden entziehen, erscheinen die langlebigen als metastabil.

Aufgrund der Zeitabhängigkeit der Magnetisierung sind die Ergebnisse verschiedener ZFC/FC-Messungen nur dann quantitativ vergleichbar, wenn die Temperaturänderungsrate gleich ist. Nahezu alle vorliegenden ZFC/FC-Daten sind mit Raten von 2 Kelvin pro Minute aufgenommen. Bei im Mittel 20 Sekunden pro Meßpunkt¹² ergeben sich pro Messung rund 900 Meßpunkte mit einem mittleren Abstand von 0,67 K in der Temperatur.

4.2.2 Hysteresemessungen

Bei Hysteresemessungen wird bei konstanter Temperatur das Feld variiert. Häufig beginnt man bei einer thermisch entmagnetisierten Probe ohne Feld. Da die Neukurve bei den verwendeten Proben nur von geringer Aussagekraft ist, wurde in der Regel darauf verzichtet und statt dessen mit maximalem Feld begonnen.

¹² Die typische Meßzeit beträgt bei den verwendeten Parametern nur etwa 15 Sekunden. Im Einzelfall können aber automatische Meßbereichsumschaltungen oder Neuversuche aufgrund von Signalstörungen zur Verdopplung der Zeit führen, daher wurden nur 3 Messungen pro Minute als Soll angesetzt.

Die Hysteresemessungen sind bis zu hohen Feldern (6 T) durchgeführt worden. Diese Meßart ist außerordentlich ressourcenaufwendig, daher wurde normalerweise nur bei einer Temperatur (4,5 K) gemessen.

Für die vorliegenden Proben ist vor allem das Sättigungsverhalten bei großen Feldern von Interesse. Andere Parameter, wie z.B. das Koerzitivfeld, können besser mit den deutlich weniger aufwendigen Magnetowiderstandsmessungen bestimmt werden.

4.2.3 Relaxationsmessungen

Darüber hinaus sind Relaxationsmessungen durchgeführt worden. Dabei wird die zeitabhängige Reaktion der Magnetisierung auf eine plötzliche Änderung des Magnetfeldes gemessen. Die Vorgehensweise ist wie folgt:

- Die Probe wird im externen Feld von 1 Tesla auf Zieltemperatur abgekühlt, um einen Zustand nahe des thermodynamischen Gleichgewichts zu präparieren.
- Der supraleitende Magnet wird gequench¹³ und
- anschließend mehrere Tage kontinuierlich die Magnetisierung gemessen.

Die gedämpfte Reaktion auf eine Änderung der externen Bedingungen ist charakteristisch für Spingläser. Bei anderen magnetischen Phasen liegen die Reaktionszeiten typischerweise viele Größenordnungen unterhalb einer Sekunde; das ist mit dem verwendeten Instrument mit einer Meßzeit von minimal 5 Sekunden nicht nachweisbar.

Diese außerordentlich zeitaufwendige Messung ist nur an einer Probe (FeS₂, 8,5 at% Sc) bei 4,5 K und bei 50 K durchgeführt worden.

4.3 Absolute Magnetisierung

Um die Meßergebnisse absolut zu quantifizieren, benötigt man die Probenmasse bzw. deren Volumen. Ferner ist die Masse des Substrates erforderlich, um bei Hochfeldmessungen den diamagnetischen Anteil des Silizium-Substrats zu korrigieren.

$$\sigma = \frac{\mu_M - m_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}}(H)}{A \cdot \rho_A} \quad \text{Gl. 4.1a}$$

$$\chi = \frac{\mu_M - m_{\text{Si}} \sigma_{\text{Si}}(H)}{A \cdot d \cdot H} \quad \text{Gl. 4.1b}$$

σ	spezifische Magnetisierung der Schicht
χ	Suszeptibilität der Schicht
μ_M	gemessenes magnetisches Moment
m_{Si}	Masse des Silizium-Substrats
σ_{Si}	spezifische Magnetisierung der Substrate
H	magnetische Feldstärke
A	beschichtete Probenoberfläche
ρ_A	spezifische Massenbelegung der Schicht
d	Schichtdicke

Die Probenmasse ergibt sich aus der Fläche der Probe und der spezifischen Flächenbelegung bestimmt mit Rutherford-Rückstreuung (RBS).

Für die Suszeptibilität wird das Volumen der Schicht benötigt. Das ist das Produkt aus der beschichteten Oberfläche und der mit Reflektometrie bestimmten Schichtdicke.

¹³ Das Quenchen des supraleitenden Magneten durch lokale Erwärmung mit einem Heizelement ist die einzige Methode, eine hinreichend schnelle Änderung des Magnetfeldes zu erzielen.

Der Substratanteil ergibt sich aus einer Wägung der Probenstücke, wobei die Masse der Schicht, ca. 10 μg , vernachlässigt wird. Der Diamagnetismus des Siliziums wurde an einem unbeschichteten Stück Wafer in derselben Apparatur gemessen. Dadurch verfälschen auch eventuelle systematische Fehler des Magnetometers die Substratkorrektur nicht. Die gemessene Massenssuszeptibilität der Siliziumsubstrate beträgt $-1,27 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g/Oe}$. Die verwendeten Substrate haben eine Verunreinigung, die zusätzlich ein schwach ferromagnetisches Signal von maximal $1,71 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ liefert. Dieses wird von der Substratkorrektur mit tolerierbarer Genauigkeit erfaßt.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Daten

Die temperaturabhängige Magnetisierung erlaubt zunächst einmal die Identifizierung klassischer magnetischer Ordnungen, wie Ferromagnetismus bzw. Antiferromagnetismus sowie die Bestimmung der zugehörigen Curie- bzw. Néeltemperatur. Abb. 4.4 und 4.5 zeigen exemplarisch die temperaturabhängigen Magnetisierungen einer ferromagnetischen bzw. einer antiferromagnetischen Probe. Die mit dieser Meßmethode ermittelten Übergangstemperaturen sowie die Rohdaten der anderen Proben sind im Anhang D enthalten. Auf den Meßwerten bei einem externen Feld von 100 Oe beruht das magnetische Phasendiagramm, Abb. 8.1.

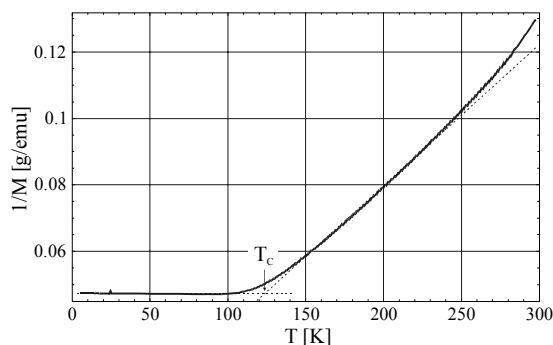


Abb. 4.4: Inverse FC Massenssuszeptibilität von FeSi, 8 at% Sc, bei 100 Oe

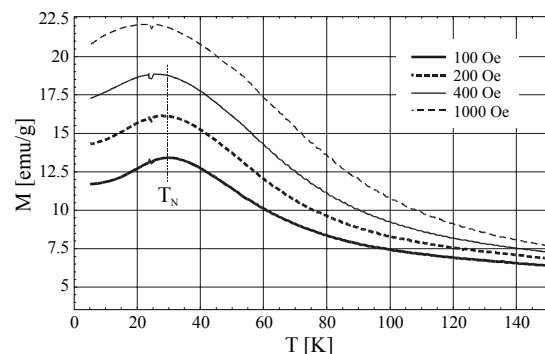


Abb. 4.5: FC Massenssuszeptibilität von FeSi2, 44,7 at% Sc, bei verschiedenen Feldern

4.4.1.1 Ferromagnetismus

Bis gut 40 at% Scandium sowie zwischen 60 und 78 at% zeigen die Proben ferromagnetische Ordnung. Charakteristikum ist der Zusammenhang $1/M \propto T + T_C$ (siehe Abb. 4.4). Die Abweichungen oberhalb von 250 K zeigen die Grenzen der Substratkorrektur bei sehr kleiner Magnetisierung.

Der Ferromagnetismus bis 40 at% Sc ist naheliegend und analog zu anderen amorphen Eisen-Übergangsmetall-Legierungen [z.B. Coe81]. Die ferromagnetische Ordnung in scandiumreichen Proben ist hingegen ungewöhnlich. Die Diskussion der Ursachen wird auf Kapitel 8.2.3 zurückgestellt.

4.4.1.2 Ferrimagnetismus

Zwischen 40 und 60 at% Scandium ordnen die Proben ferrimagnetisch. Charakteristikum ist das auch für Antiferromagnete typische Maximum in der Magnetisierung bei der Übergangstemperatur, das nur geringe Feldabhängigkeit zeigt (Abb. 4.5).

Ebenfalls charakteristisch ist, daß die Extrapolation der inversen Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich die Abszisse bei negativen Temperaturen schneidet (Abb. 4.6). Die Abweichungen vom $1/(T-T_0)$ Gesetz oberhalb 200 K zeigen die Grenzen der Substratkorrektur bei sehr kleinen Magnetisierungen.

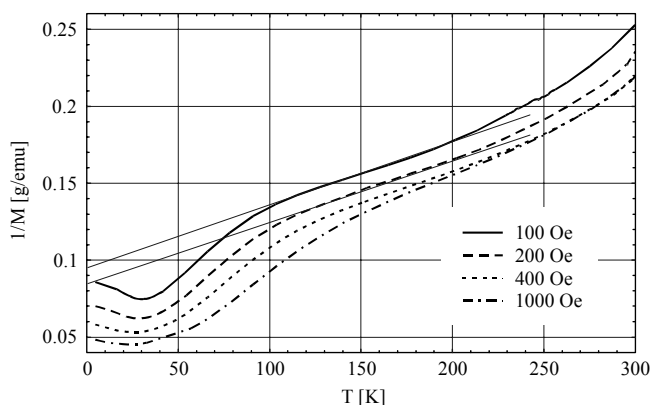


Abb. 4.6:
Temperaturabhängige inverse
Massensuszeptibilität der Probe
FeSi₂, 44,7 at% Sc, Probe im
Feld gekühlt

Eine nähere Diskussion und die Begründung des Ferrimagnetismus folgt in Kapitel 8.2.2.

4.4.1.3 Spinglastemperatur

Alle gemessenen Proben zeigen bei tiefen Temperaturen Spinglasverhalten. In diesem Bereich trennt sich die ZFC-Magnetisierung von der FC-Magnetisierung. Die Spinglastemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der sich die ZFC-Magnetisierung bis auf 1% der FC-Magnetisierung angenähert hat. Die Relaxationszeitkonstante der Probe liegt bei der so definierten Glastemperatur und der Aufwärmrate von 2 K/min in der Größenordnung von 10 Sekunden.

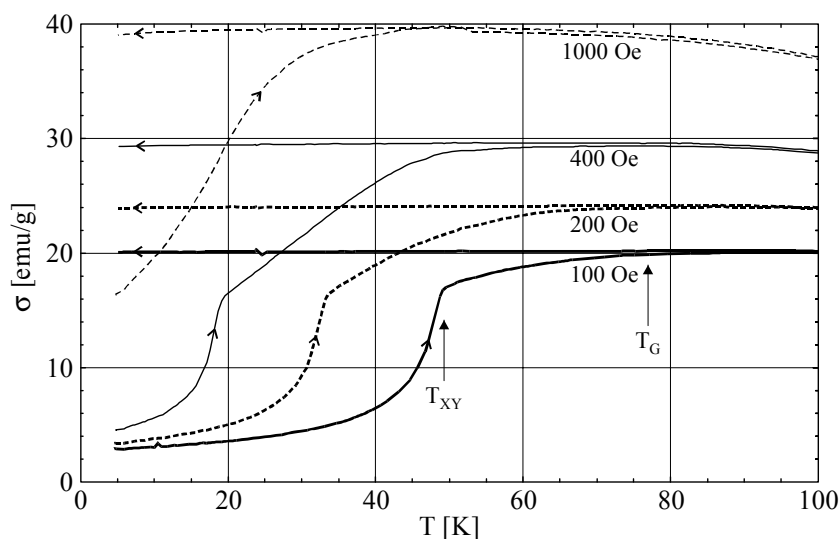


Abb. 4.7:
ZFC/FC-
Messung an der
Probe FeSi,
8 at% Sc, bei
verschiedenen
Feldern

Erheblichen Einfluß hat die Stärke des für die DC-Magnetometrie erforderlichen Magnetfeldes (Abb. 4.8). Interessanterweise scheint die Spin-Einfrier-Temperatur vieler Proben einer $-\log H$ Abhängigkeit zu folgen, zumindest in dem betrachteten Bereich von bis zu 1,3 Dekaden in H . Lediglich die ferrimagnetisch ordnenden Proben (40 bis 60 at% Sc) heben sich deutlich davon ab.

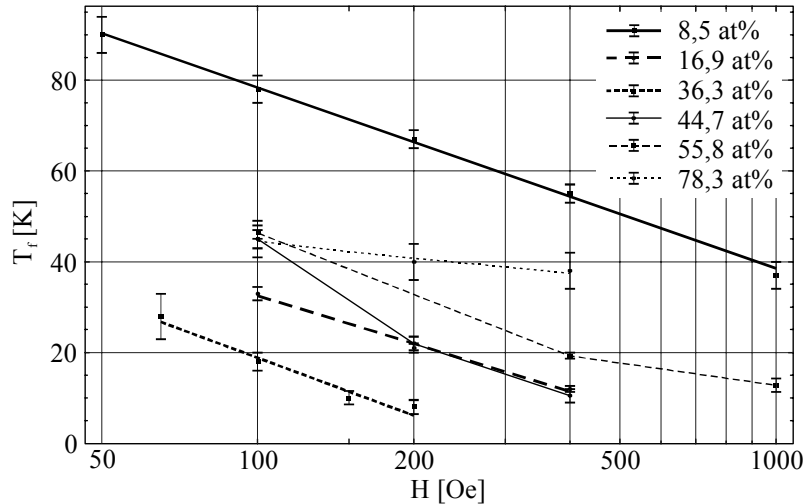


Abb. 4.8:
Spin-Einfrier-
Temperatur in
Abhängigkeit des
Magnetfeldes bei
verschiedenen
Scandiumanteilen

4.4.1.4 Transversales Spinglas

Proben mit einem Scandiumanteil von unter 17 at% zeigen unterhalb der Spinglastemperatur einen scharfen Knick in der ZFC-Magnetisierungskurve (Abb. 4.7). Dieser ist auf die Bildung eines *transversalen Spinglases* zurückzuführen. In Anwesenheit des externen Magnetfeldes bildet mit steigender Temperatur zunächst nur die zum Feld parallele Komponente der Spins eine ferromagnetische Ordnung. Die Spinfrustration und die lokale Anisotropie in der amorphen Legierung sorgen dafür, daß sich die Spins nicht vollständig entlang des Feldes ausrichten. Die zum Feld senkrecht stehenden Komponenten bilden nach wie vor ein Spinglas (vgl. Kap. 2.3.4).

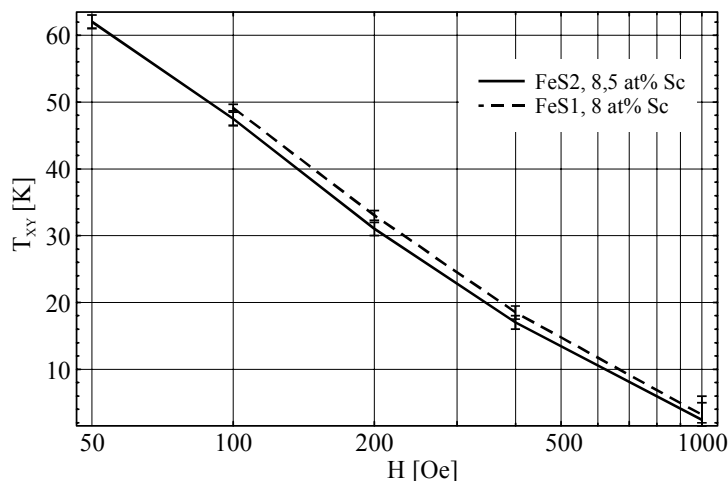


Abb. 4.9:
Übergangstemperatur
zum transversalen
Spinglas in Abhängig-
keit des externen Feldes

Die Übergangstemperatur zum transversalen Spinglas zeigt eine deutliche Feldabhängigkeit der Form $T_{xy} \propto -\log H$. Das ist für kleine Magnetfelder divergent. Die physikalische Erklärung ist, daß mit dem Feld die für das transversale Spinglas erforderliche unidirektionale Anisotropie verschwindet und der Übergang unterhalb einer bestimmten Feldstärke direkt vom Spinglas- in den ferromagnetischen Zustand erfolgt.

Der Übergang zum transversalen Spinglas kann auch bei einem höherem Scandiumgehalt von bis zu 55 at% beobachtet werden (Abb. 4.10). Allerdings ist er dort weniger scharf ausgeprägt und zudem nur bei der Messung mit dem kleinsten externen Feld, 100 Oe, zu sehen. Bei größeren Feldern wäre der Übergang unterhalb des durch das Experiment abgedeckten Temperaturbereichs zu erwarten. Eine Auswertung der Feldabhängigkeit der Übergangstemperatur, T_{xy} , ist daher bei Proben oberhalb von 15 at% Scandium nicht möglich. Es kann folglich nicht völlig ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesen Proben um einen anderen Effekt handelt.

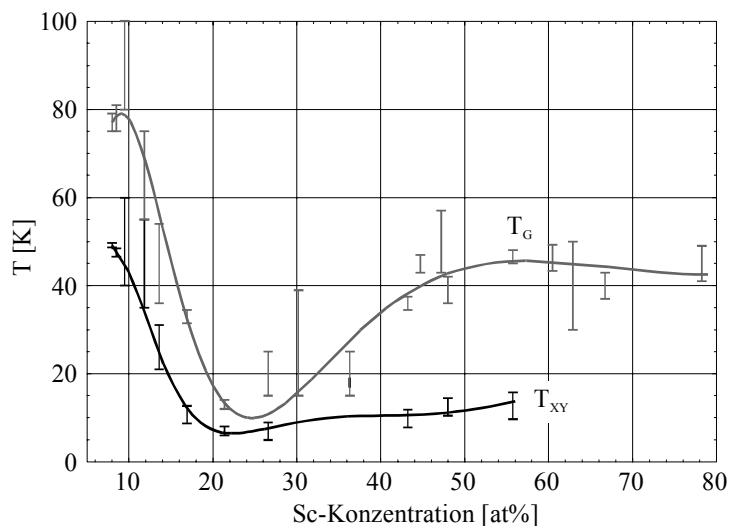


Abb. 4.10:
Spinglastemperatur in
Abhängigkeit der Zusam-
mensetzung bei $H = 100$ G
 T_G = Spinglastemperatur
 T_{xy} = Spinglas \rightarrow transver-
salses Spinglas

4.4.2 Relaxationsmessung

Am Beispiel einer Probe (FeS₂; 8,5 at% Sc) ist eine Relaxationsmessung bei der apparativ bedingten, tiefstmöglichen Temperatur von 4,5 K und eine etwas unterhalb der Spin-Einfrier-Temperatur, bei 50 K, durchgeführt worden. Die etwa 10.000 Meßpunkte pro Temperatur wurden aus Effizienzgründen zu in $\log t$ äquidistanten Kanälen zusammengefaßt.

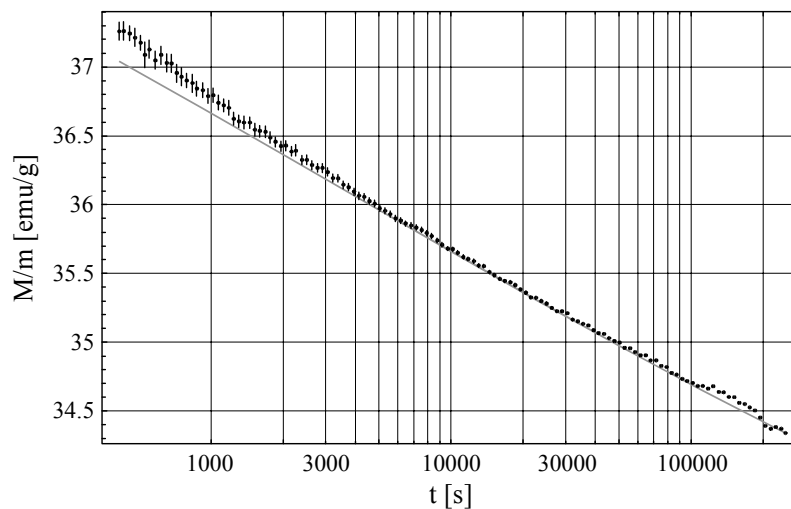


Abb. 4.11a:
Relaxationsmessung
an der Probe FeS₂,
8,5 at% Sc, bei 4,5 K
nach Abschalten des
Feldes von 1 T bei
 $t = 0$

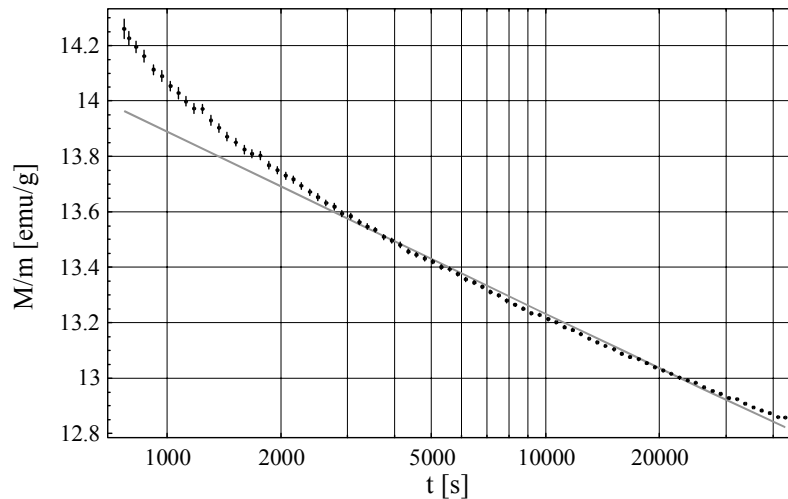


Abb. 4.11b:
Relaxationsmessung
an der Probe FeS₂,
8,5 at% Sc bei 50 K
nach Abschalten des
Feldes von 1 T bei
 $t = 0$

4.4.2.1 Modellierung

Die Datenpunkte bilden nicht in der Auftragung $\log M$ über t eine Gerade, wie man es für einen Relaxationsprozeß zunächst erwarten würde, sondern näherungsweise in M über $\log t$, besonders bei 4,5 K (Abb. 4.11a, graue Gerade). Dieses auf den ersten Blick verwunderliche Ergebnis kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Probe tatsächlich aus einer Vielzahl magnetisch unabhängiger Bereiche besteht, die eine breite Verteilung von Zeitkonstanten haben.

$$M(t) = M_0 \int_0^{\infty} h(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad \text{Gl. 4.2}$$

$M(t)$ zeitabhängige Magnetisierung
 M_0 Magnetisierung bei $t = 0$
 $h(\tau)$ Häufigkeitsdichte der Zeitkonstante τ

Das Modell führt unter der Annahme einer logarithmischen Häufigkeitsdichte $h(\tau) \propto e^{-\tau}$ zu einer Abhängigkeit der Form $M \propto \log t$. Die Annahme ist naheliegend, da die Relaxationszeitkonstante selbst exponentiell von der Höhe der sie bestimmenden Energiebarriere abhängt, in der die Verteilung ursächlich liegt. Man wird also eher eine Gaußverteilung der Energiebarrieren erwarten, was einer Lognormalverteilung in $h(\tau)$ entspricht. Allerdings muß letztere eine Breite deutlich jenseits von 7 Größenordnungen haben, um das Ergebnis aus Abb. 4.11a zu reproduzieren.

Das Relaxationsverhalten ist am Beispiel zweier $h(\tau)$ Verteilungen simuliert worden (Abb. 4.12). Qualitativ auffällig ist die Abhängigkeit der Krümmung von M über $\log t$ von der Ableitung der Häufigkeitsverteilung der Zeitkonstanten, $\frac{dh}{d\tau}$. Jenseits eines hinreichend breiten Intervalls in $\log t$ gilt in guter Näherung, daß alle Zustände mit kleinerem τ bereits relaxiert sind, wohingegen alle Zustände mit größerem τ nicht relaxiert sind. Das gibt der Funktion $h(\tau)$ eine lokalisierte Wirkung auf die Relaxationsrate in der Umgebung $t \approx \tau$ und erklärt den qualitativen Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate und der Häufigkeitsverteilung. Im Umkehrschluß kann man aus der Krümmung der Relaxationsmagnetisierung auf die Steigung der Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten schließen.

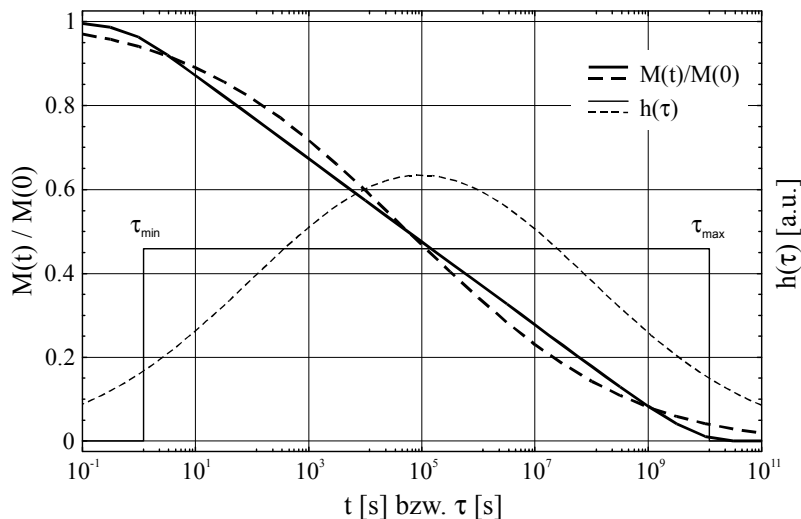


Abb. 4.12:
Simulation der Relaxation (dicke Kurven) bei einer logarithmischen, kastenförmigen Verteilung der Relaxationszeiten (durchgehend) und mit einer Lognormalverteilung mit einem Mittelwert von 10^5 und 7 Größenordnungen Halbwertsbreite (gestrichelt)¹⁴

4.4.2.2 Ergebnis

Aus dem Vergleich der Meßdaten aus Abb. 4.11 mit der Modellrechnung (Abb. 4.12) können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Häufigkeitsverteilung, $h(\tau)$, ist im meßtechnisch zugänglichen Zeitbereich von $\tau \approx 3 \cdot 10^2$ s bis $\tau \approx 3 \cdot 10^5$ s fallend; genauer gesagt: schneller fallend als $e^{-\tau}$. Dies folgt unmittelbar aus der Krümmung der Kurve M über $\log t$ bei der Relaxationsmessung. Diese Aussage gilt unabhängig von der Annahme der Lognormalverteilung.
2. Das Spinglas ist nicht durch einen einzigen, vieldimensionalen Zustand charakterisiert, sondern besitzt vielmehr eine Art *Korrelationslänge*, jenseits derer die Momente unabhängig agieren. Diese Korrelationslänge ist bei der Spinglastemperatur divergent, was sich unter anderem in einem meßbar erhöhten Rauschen der Magnetisierung bemerkbar macht [Gun92].
Die Existenz unabhängiger Bereiche folgt aus der Koexistenz zahlreicher verschiedener Zeitkonstanten unter der einzigen Annahme, daß die Zeitkonstante, τ , nicht selbst zeitabhängig ist.
3. Die untersuchte Probe hat eine sehr *breite Verteilung der Zeitkonstanten* und damit der Energiebarrieren. Das geht daraus hervor, daß während der rund 3 Größenordnungen Meßzeit (Abb. 4.11a) nur etwa 7 % der Magnetisierung relaxiert ist. Der Rest muß folglich größere Zeitkonstanten als die maximale Meßzeit haben. Unter Berücksichtigung der fallenden Häufigkeitsverteilung (Punkt 1) und der Annahme, daß die Verteilung der korrespondierenden Energiebarrieren kein zweites Maximum hat, müßte sich die Verteilung bei der 4,5 K Messung bis zu Zeitkonstanten von 10^{40} Sekunden erstrecken. Die Probe ist de facto metastabil.

¹⁴ Die Magnetisierungskurven der beiden (symmetrischen) Verteilungen schneiden sich exakt bei $\frac{M}{M(0)} = \frac{1}{2}$; das allerdings nicht bei der mittleren Relaxationszeit, sondern bei der mittleren *Halbwertszeit*, also bei $6,93 \cdot 10^4$ s.

4.4.3 Magnetisierungskurven

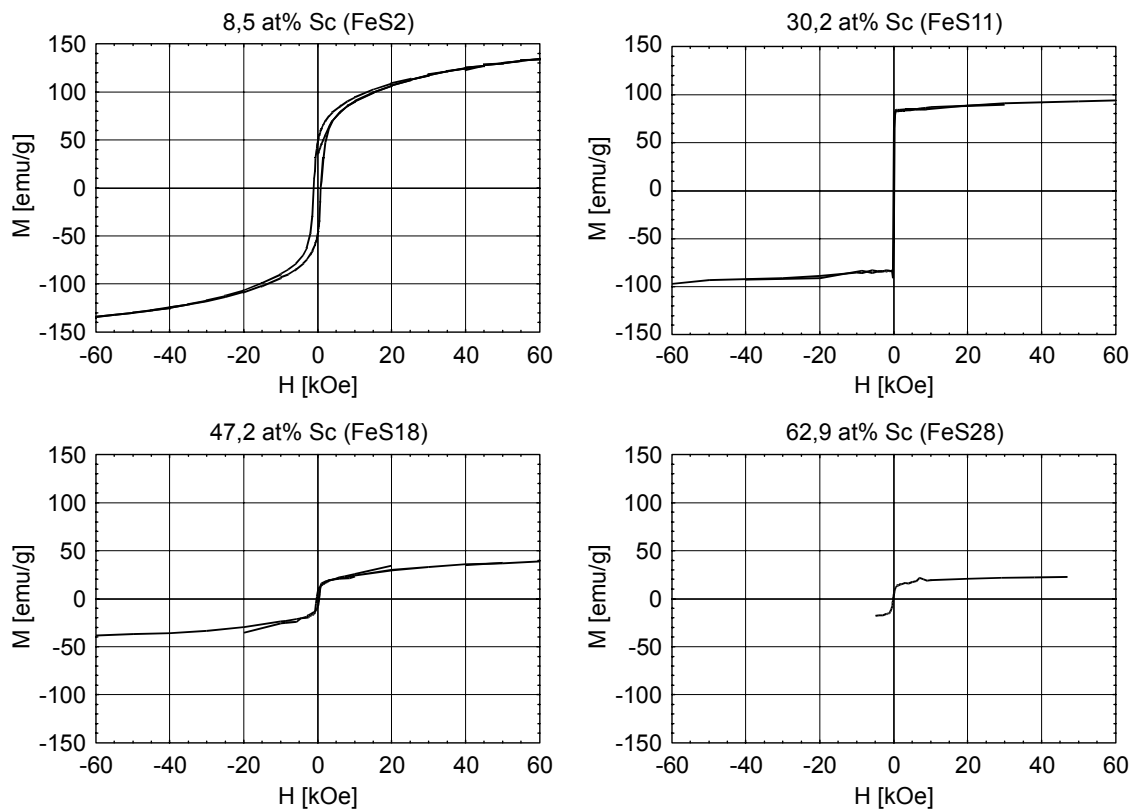


Abb. 4.13a-d: typische Hysteresemessungen bei 4,5 Kelvin und verschiedenen Zusammensetzungen

4.4.3.1 Sättigungsverhalten

Das Sättigungsverhalten der Proben ist stark unterschiedlich. Bei Proben unter 20 at% und um 50 at% Scandium kann bei der apparativ bedingten maximalen Feldstärke von 6,5 Tesla keine Sättigung erreicht werden. Abb. 4.13a-d zeigt vier charakteristische Hysteresemessungen. Um das näher zu quantifizieren, wurden die Meßpunkte bei Feldstärken ab 1 Tesla mit einem Polynom zweiter Ordnung angepaßt. Abb. 4.14 zeigt dies exemplarisch an einer Probe.

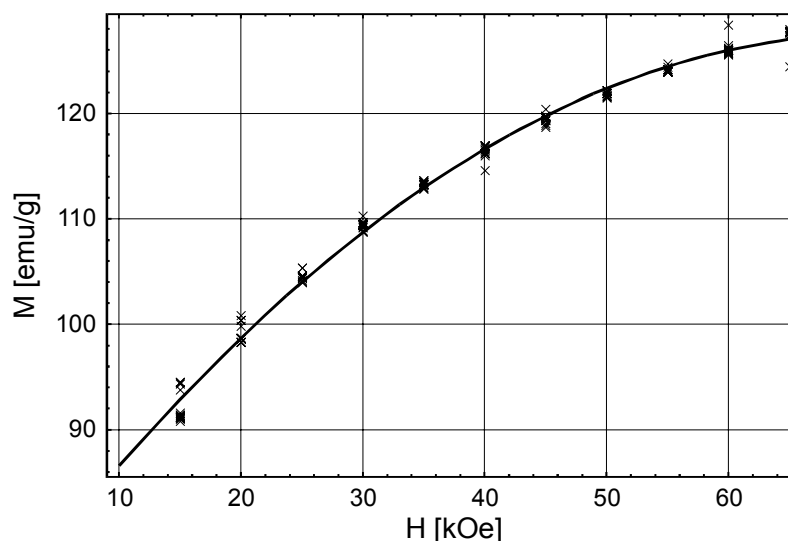


Abb. 4.14:
Anpassung der
Magnetisierungs-
kurve der Probe
FeS₂, 8,5 at% Sc,
bei 4,5 K mit einem
Polynom zweiter
Ordnung

$$M(H) = c_0 + c_1 H - c_2 H^2$$

Gl. 4.3

M	Magnetisierung der Probenschicht
H	externes Feld
c_n	Polynom-Koeffizient n -ter Ordnung

Den so ermittelten Koeffizienten kann man nicht unmittelbar eine physikalische Größe zuordnen. Sie korrelieren aber mit der Permeabilität und der Sättigbarkeit der Magnetisierungskurve im gewählten Bereich und erlauben den Vergleich verschiedener Proben. Eine Sättigung bei kleinen Feldern ist kennzeichnend für Konfigurationen, bei denen das externe Magnetfeld kollektiv an gekoppelten atomaren Momenten angreift, z.B. bei Ferro- oder Ferrimagnetismus. Umgekehrt deutet das Ausbleiben der Sättigung auf antiferromagnetisch gekoppelte Momente hin.

Trägt man c_1 über der Zusammensetzung auf (Abb. 4.15), so ergeben sich unterhalb von 14 at% und in der Umgebung von 48 at% Scandium besonders hohe Werte. Es muß berücksichtigt werden, daß die Koeffizienten c_1 und c_2 mit der Sättigungsmagnetisierung (vgl. Abb. 4.17) skalieren. Die erreichbaren Werte bei hohem Eisengehalt sind daher erwartungsgemäß höher.

Weiter gehende Aussagen sind an dieser Stelle nicht sinnvoll, weil der Parameter c_1 direkt mit der Korrektur der diamagnetischen Siliziumsubstrate korreliert ist. Daraus ergibt sich über die dargestellten statistischen Fehlerbalken hinaus eine Unsicherheit von $0,2 \cdot 10^{-3}$ emu/g/Oe.

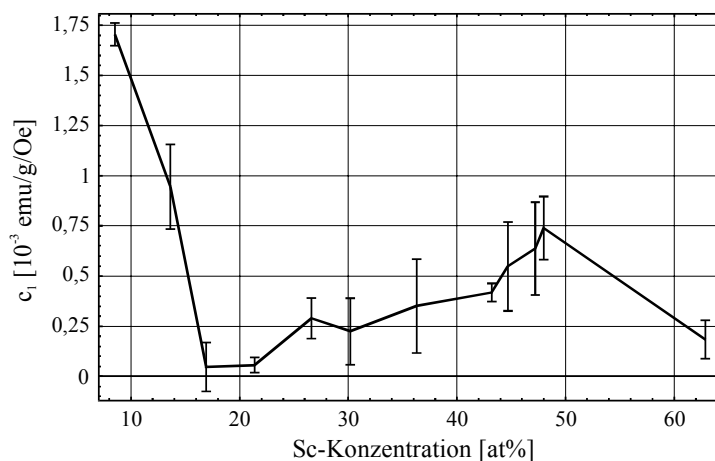


Abb. 4.15:
Parameter c_1 bei der Anpassung der Hochfeld-Magnetisierungskurven bei 4,5 K in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die angegebenen Fehlerbalken sind die statistischen Fehler der Anpassung.

Der quadratische Parameter, c_2 , ist hingegen mit der Substratkorrektur unkorreliert. Er ist durch die (negative) Krümmung der Magnetisierungskurve bestimmt. Die Verträglichkeit dieses Parameters mit Null ist ein notwendiges Kriterium für die Sättigung. Die Bedingung ist nur bei Proben mit 26 bis 37 at% Scandium oder mit 63 at% erfüllt, das bedeutet, daß nur diese im betrachteten Feldstärkebereich, > 1 T, gesättigt sind.

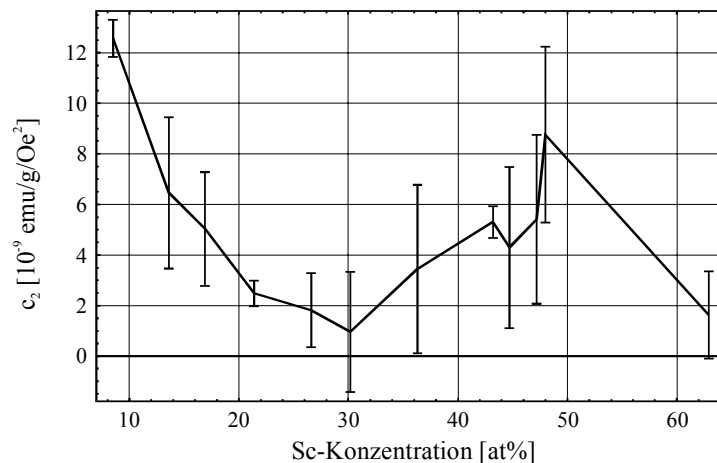


Abb. 4.16:
Parameter c_2 bei der Anpassung der Hochfeld-Magnetisierungskurven bei 4,5 K in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die angegebenen Fehlerbalken sind die statistischen Fehler der Anpassung.

Umgekehrt läßt sich ein Teil der Momente (die nichtferromagnetischen Bereiche) erst bei hohen Feldern jenseits des experimentellen Meßbereichs ausrichten. Dies gilt für Proben mit ≤ 22 at% Scandium und im Bereich um 45 at%. Im ersten Bereich muß die Spinfustration überwunden werden, im zweiten die antiferromagnetische Kopplung zu Scandium. Näheres dazu in Kapitel 8.2.2.

4.4.3.2 Atomares Moment

Aus den Hochfeldmessungen bei tiefen Temperaturen (Abb. 4.13a-d) kann man das mittlere atomare Moment bestimmen. Der Wert ist die absolute Magnetisierung der Probe geteilt durch die Anzahl der Atome. Dabei wurde zunächst angenommen, daß nur die Eisenatome ein magnetisches Moment haben. Das ist, wie noch erläutert wird, unzutreffend. Falls die magnetische Sättigung nicht erreicht werden konnte, kann man zumindest eine untere Schranke für das atomare Moment angeben.

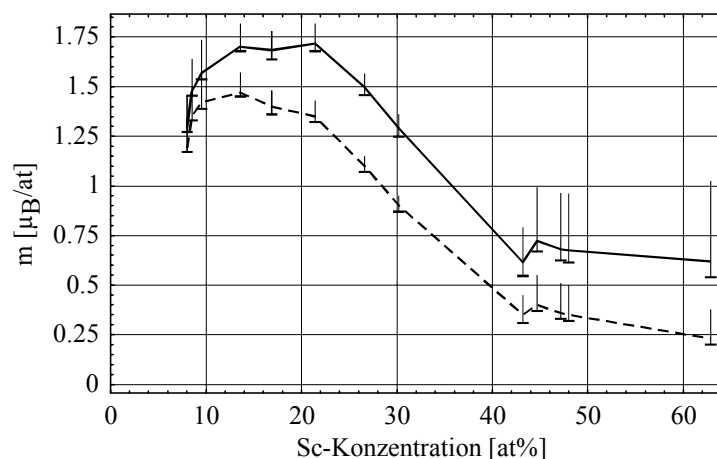


Abb. 4.17:
mittleres atomares Moment, bestimmt durch Sättigungsmagnetisierung in atomaren Einheiten bezogen auf die Eisenatome (durchgehend) bzw. alle Probenatome (gestrichelt)

Eine Einschätzung dieser Ergebnisse erlaubt der Vergleich mit Mößbauerdaten in Kapitel 6.4.4.

4.4.4 Supraleitung

Scandiumreiche Proben zeigen bei tiefen Temperaturen Anzeichen von Supraleitung. Deutlichstes Indiz dafür sind systematische und reproduzierbare Abweichungen von der erwarteten Gradiometerantwort. Am stärksten sind diese bei externen Feldern zwischen 1 T und 4 T.

Abb. 4.18a-e zeigt diese Abweichungen für die Probe FeS28a mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{14}\text{Sc}_{86}$. Es sind fünf ausgewählte Temperaturen dargestellt; die anderen Ergebnisse im Abstand von 0,5 bis 0,75 K reihen sich nahtlos ein. Eine weitere Probe mit 78 at% Sc zeigt analoge Abweichungen.

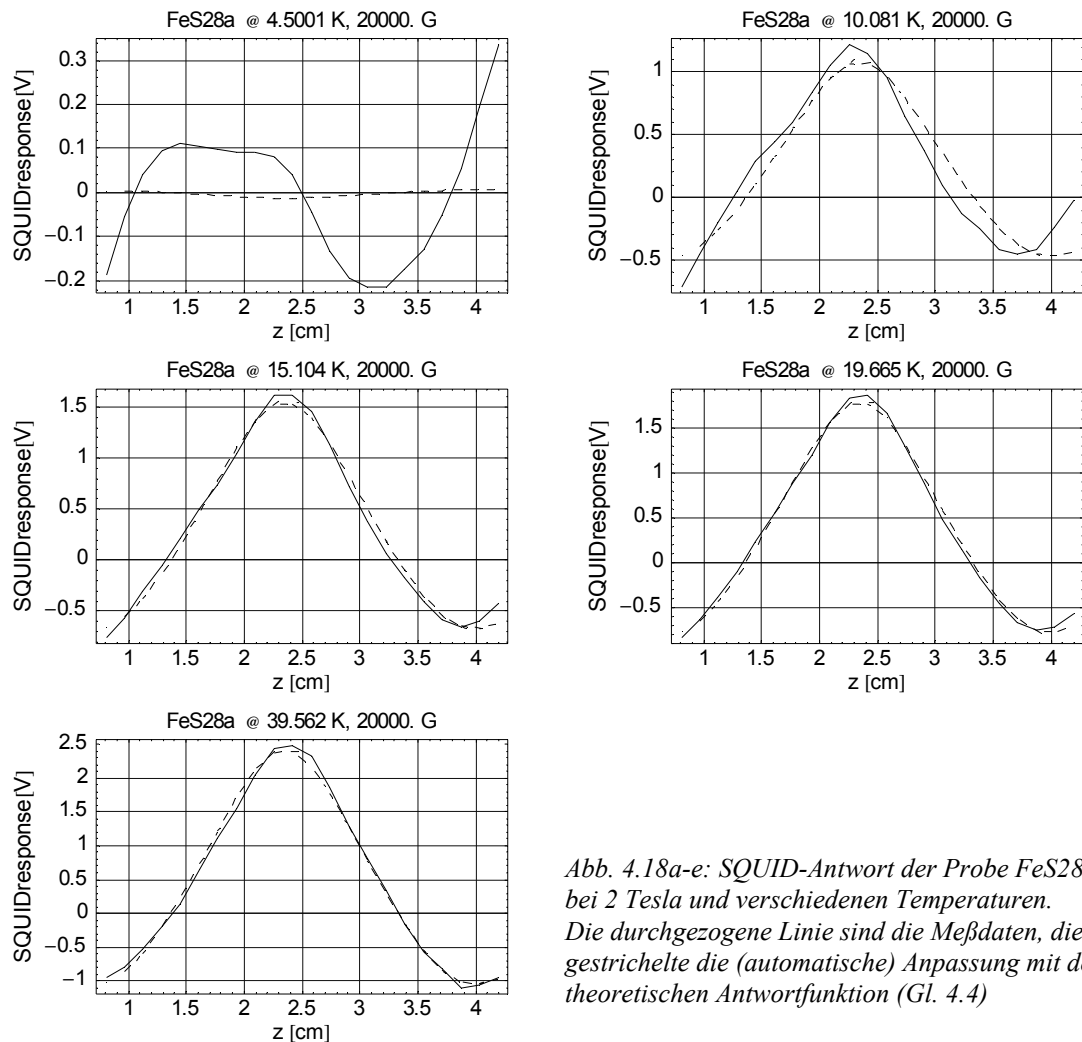


Abb. 4.18a-e: SQUID-Antwort der Probe FeS28a bei 2 Tesla und verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogene Linie sind die Meßdaten, die gestrichelte die (automatische) Anpassung mit der theoretischen Antwortfunktion (Gl. 4.4)

4.4.4.1 Experimenteller Hintergrund

Zur Erklärung dieses Phänomens bedarf es eines Exkurses in das experimentelle Verfahren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Phänomene findet sich unter [Elf96].

Das verwendete Gradiometer liefert theoretisch folgendes Meßsignal in Abhängigkeit der Probenposition (Abb. 4.2):

$$V(z) = C_{SQ} M \frac{-a^2}{2} \left[((z+d)^2 + a^2)^{-\frac{3}{2}} - 2(z^2 + a^2)^{-\frac{3}{2}} + ((z-d)^2 + a^2)^{-\frac{3}{2}} \right] \quad \text{Gl. 4.4}$$

z vertikale Position der Probe relativ zum Gradiometerzentrum [mm]

V SQUID-Spannung [V]

C_{SQ} Eichkonstante für SQUID und Verstärker [V/emu]

M magnetisches Moment der Probe [emu]

a Radius der Gradiometerspulen = 10,1 mm

d Abstand der oberen und unteren Gradiometerspulen vom Zentrum = 15,2 mm

Kleine Abweichungen von der theoretischen Antwortfunktion ergeben sich bei endlich ausgedehnten Proben. Die in Abb. 4.18a-e vorgefundenen Ergebnisse können, insbesondere wegen der zusätzlichen systematischen Feld- und Temperaturabhängigkeit, damit nicht erklärt werden.

Die einzige Bedingung, die zu solchen Abweichungen führen kann, ist eine während des Meßvorgangs veränderliche Magnetisierung, $M = M(z)$. In Gl. 4.4 ist angenommen worden, daß sich M weder mit z noch mit der Zeit ändert. Diese Annahme ist unter normalen Umständen vernünftig. Dies gilt selbst bei Spingläsern, die eine explizite Zeitabhängigkeit haben (vgl. 4.4.2), noch in guter Näherung, da die Änderungsrate gegenüber der Geschwindigkeit der Probe im Gradiometer gering ist¹⁵.

4.4.4.2 Erklärung

Wenn man annimmt, daß es sich bei der Probe um einen Typ II Supraleiter handelt, können die vorgefundenen Abweichungen erklärt werden. Dabei ist entscheidend, daß das externe Feld nicht ganz homogen ist. Die in der Probe gepinnten Flußschläuche können nur mit Energieaufwand, also größeren Feldänderungen, verschoben werden. Das bedeutet, daß der Fluß in der Probe bei hinreichend kleinen Feldänderungen konstant bleibt. Folglich gilt dann: $\Delta M = -\Delta H$.

Nun sind die Inhomogenitäten des externen Feldes bei allen Messungen vorhanden. Die daraus resultierenden Abweichungen sind normalerweise in der gleichen Größenordnung wie die Feldinhomogenität selbst: $< 10^{-3}$.

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\chi_{AC}}{\chi} \cdot \frac{\Delta H}{H} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$$\chi_{AC} = \frac{dM}{dH} \quad \text{Gl. 4.6}$$

ΔM	<i>Variation des magnetischen Moments</i>
ΔH	<i>Variation der magnetischen Feldstärke</i>
χ_{AC}	<i>differentielle Suszeptibilität</i>

Bei allen klassischen Magneten (Para-, Ferro-, Antiferro-, Diamagneten) ist die differentielle Suszeptibilität¹⁶ stets kleiner oder gleich der Suszeptibilität. Dies gilt nicht für einen Typ II Supraleiter, wenn die untere kritische Feldstärke zwischen ΔH und H liegt. Dann werden die störenden Effekte um mehrere Größenordnungen verstärkt. In Gl. 4.4 ist jetzt $M(z)$ anstelle von M einzusetzen.

Eine quantitative Analyse ist aber nur in Ausnahmefällen möglich, da die Feldinhomogenitäten nur bedingt geometrischen Ursprungs sind. Bei dem Magneten handelt es sich selbst um einen Typ II Supraleiter, dessen gepinnte Flußschläuche für Inhomogenitäten sorgen, die von der magnetischen Vorgeschichte des Magneten abhängen. Zur Quantifizierung wäre eine genaue Vermessung des Feldverlaufs vor jeder SQUID-Messung notwendig.

¹⁵ Die Näherung gilt nur, weil die erste Messung des eingesetzten Magnetometers nach einer Änderung der äußeren Bedingungen (Magnetfeld oder Temperatur) frühestens nach 90 Sekunden möglich ist.

¹⁶ Der Begriff differentielle Suszeptibilität ist mathematisch äquivalent zu AC-Suszeptibilität bei infinitesimal kleinen Feldern. AC-Suszeptibilität suggeriert aber eine Frequenz und damit eine Zeitabhängigkeit der Magnetisierung. In diesem Zusammenhang geht es jedoch um eine zeitinvariante Eigenschaft, deshalb die begriffliche Unterscheidung.

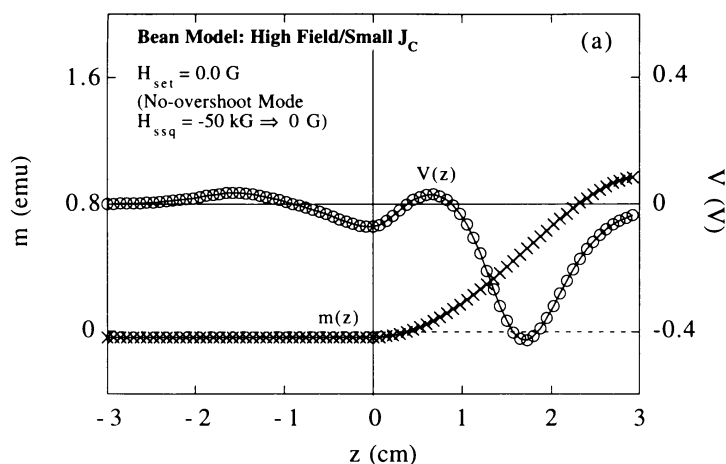


Abb. 4.19:
Simulierte Magneti-
sierung, $m(z)$, für
einen Typ II Supra-
leiter bei einer für
das MPMS typischen
Feldinhomogenität
sowie die zugehörige
SQUID-Antwort,
 $V(z)$ [Elf96 S.17].

Beim qualitativen Vergleich der berechneten Ergebnisse aus Abb. 4.19 mit den Meßdaten muß beachtet werden, daß das Magnetometer im DC-Modus die in z lineare Komponente der SQUID-Antwort automatisch entfernt (Verstärkerdrift).

4.4.4.3 Übergangstemperatur der Supraleitung

Die Existenz lokaler Fluktuationen in der Beschaffenheit der amorphen Proben läßt annehmen, daß es sich um mehr oder weniger unabhängige supraleitende Bereiche mit individuellen Sprungtemperaturen handelt. Die Ergebnisse aus Abb. 4.18 zeigen Übergangstemperaturen bis zu 10 Kelvin. Eine genauere Auswertung der Ergebnisse liefert:

Probe	Scandiumanteil	Übergangstemperatur
FeS27a	78,3 %	9 ± 3 K
FeS28a	86,0 %	11 ± 4 K

Als Kriterium wurde das Auftreten statistisch signifikanter Abweichungen von der Gradiometerantwort verwendet.

Die vergleichsweise großen Fehler resultieren zum einen aus der Tatsache, daß man es mit einer breiten Verteilung von Temperaturen zu tun hat; zum anderen ist der Nachweis der Supraleitung über Abweichungen der Gradiometerantwort zwar charakteristisch, aber zur Bestimmung der Übergangstemperatur wenig geeignet.

4.4.4.4 Feldabhängigkeit der Abweichungen

Die vorgefundene Feldabhängigkeit kann wie folgt erklärt werden:

- Bei kleinen externen Feldern (< 1 Tesla) sorgt die (später korrigierte) Magnetisierung des Substrats für ein ausreichend starkes Signal, das nicht von der Probenschicht stammt.
- Bei mittleren Feldern (1 bis 4 Tesla) treten die oben beschriebenen Komplikationen auf.
- Bei hohen Feldern wird die obere kritische Feldstärke des Typ II Supraleiters überschritten. Der Effekt verschwindet.

5 Magnetowiderstand

Magnetowiderstandsmessungen sind, unter anderem wegen des vergleichsweise geringen Aufwands, eine sinnvolle Ergänzung zur Magnetometrie. In diesem Kapitel ist die Durchführung und Interpretation der Magnetowiderstandsmessungen erklärt. Die vorgefundenen Effekte werden mit magnetischen Phasen in Zusammenhang gebracht. Im besonderen wird auf die Präzision der Ergebnisse und die Maßnahmen zur Erhöhung derselben eingegangen.

5.1 Meßmethode

Die Widerstandsmessungen sind ebenso wie die Magnetometriemessungen im SQUID-Magnetometer durchgeführt worden (Quantum Design MPMS). Das Gerät diente dabei als Magnetkryostat. Es wurden dieselben Probenstücke wie für die Magnetometrie verwendet.

Alle Messungen erfolgten nach der *4-Punkt Methode* in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Probenhalter. Als Meßinstrument diente ein Keithley 2000 Multimeter. Der eingespeiste Strom liegt im verwendeten Meßbereich bei konstant 1 mA.

Die auf die Probengeometrie unempfindliche Van-der-Pauw-Widerstandsmessung [Pau58] wurde nicht verwendet. Zum einen ist die Kontaktierung des Probenrandes bei kleinen Dünnschichtproben besonders schwierig, zum anderen können damit Anisotropien im Widerstand nicht sinnvoll gemessen werden.

Zur besseren Trennung der unterschiedlichen Magnetowiderstandseffekte ist sowohl in longitudinaler als auch in transversaler¹⁷ Geometrie gemessen worden. In jedem Fall blieben Strom und Magnetfeld in der Schichtebene der Probe.

Als Ergebnis erhält man schließlich Widerstandswerte in Abhängigkeit von Temperatur, Magnetfeld und Stromrichtung. Die für den Magnetowiderstand erforderliche Genauigkeit im Sub-Promille-Bereich liegt unterhalb der Langzeitstabilität der Meßwerte. Dies gilt besonders, wenn die Temperatur deutlich ($\Delta T > 50$ K) geändert wird, da die thermische Ausdehnung der Materialien zu geringfügigen Verschiebungen der Kontakte (Abrollen) führen kann.

Daher ist es nicht sinnvoll, ZFC/FC-Messungen, wie bei Magnetometrie durchzuführen. Statt dessen bieten sich Hysteresemessungen des Magnetowiderstands an. Zusätzlich ist der temperaturabhängige Widerstand ohne und bei starkem Magnetfeld (6 Tesla) gemessen worden.

¹⁷ Longitudinal bedeutet in diesem Zusammenhang, daß der Meßstrom und das externe Magnetfeld parallel zueinander sind, transversal, daß sie senkrecht zueinander stehen.

5.2 Probenhalter

Für Magnetowiderstandsmessungen im MPMS sind zwei neue Probenhalter konstruiert worden. Einer für longitudinale und einer für transversale Geometrie. Der gemeinsame Probenträger enthält zusätzlich einen CERNOX-Temperatursensor [Lak95]. Dieser erlaubt zum einen schnellere $R(T)$ Messungen, zum anderen hochpräzise, temperaturkompensierte Hysteresemessungen.

Die Probenhalter sind aus Kupfer und temperaturbeständigen Kunststoff und können im gesamten Temperaturbereich des MPMS eingesetzt werden.

Die Konstruktion eignet sich vorzugsweise für Schichtproben, da bei diesen die Anforderung an die Kontaktpunkte geringer ist. Wenn Volumenproben gemessen werden sollen, ist für eine Isolation zum unteren Kupferteil zu sorgen. Es sollte bedacht werden, daß dabei die thermische Verbindung zum Probenhalter und vor allem zum Temperatursensor beeinträchtigt wird.

In jedem Fall sollte man berücksichtigen, daß die Zuleitungen insgesamt einen Widerstand von ca. $45\ \Omega$ haben. Bei absoluten Probenwiderständen von weniger als $1\ \Omega$ kommt auch die 4-Punkt Meßmethode an ihre Grenzen. Speziell, da die Meßgeräte keine beliebig hohen Ausgangsspannungen erzeugen können (typisch kleiner $5\ \text{V}$), ist die Wahl des günstigsten Meßbereichs unter Umständen unmöglich. Durch Vertauschen der Strom- und Spannungsleitungen ($U+ \leftrightarrow I+$, $I- \leftrightarrow U-$) entsteht eine in allen Belangen äquivalente Konfiguration¹⁸, nur mit reduzierter Quellspannung. Das kann im Grenzbereich entscheidend sein.

longitudinal ($E \parallel H$)

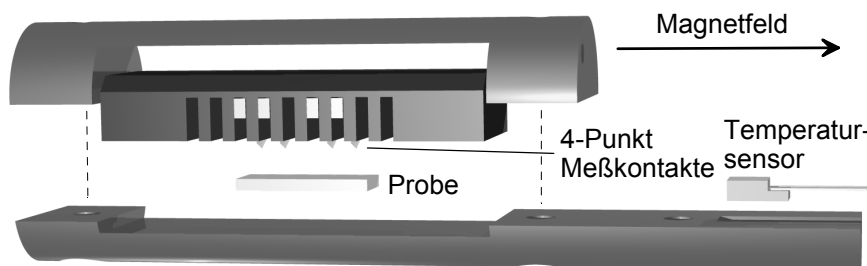


Abb. 5.1.
Probenhalter für
die Messung des
longitudinalen
Magnetowiderstands

Im longitudinalen Probenhalter können Proben von maximal $20 \times 7\ \text{mm}^2$ und einer Dicke bis zu einem Millimeter gemessen werden. Die Meßspitzen befinden sich im Abstand $0,05 - 0,1 - 0,05\ \text{Zoll}$.

transversal ($E \perp H$)

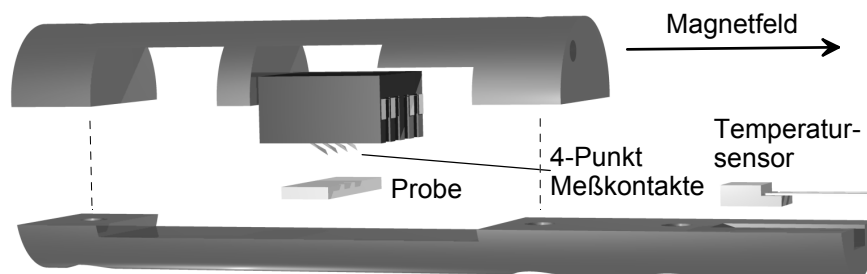


Abb. 5.2.
Probenhalter für
die Messung des
transversalen
Magnetowiderstands

¹⁸ Trotz der gänzlich anderen Feldverteilung beim Vertauschen der Anschlußpunkte ergibt sich bei der späteren Auswertung exakt der gleiche geometrische Korrekturfaktor. Auch die effektive Stromrichtungsverteilung wird nicht beeinflusst.

Im transversalen Probenhalter können Proben von maximal $7 \times 20 \text{ mm}^2$ und einer Dicke bis zu einem Millimeter gemessen werden. Die Meßspitzen befinden sich im Abstand von 0,05 Zoll.

5.3 Spezifischer Widerstand

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands benötigt man bei der 4-Punkt Meßmethode die Feldverteilung in der Probe. Bei Dünnschichtproben (wie im vorliegenden Fall) reduziert sich das Problem auf zwei Dimensionen:

$$\frac{\rho_S}{d} = \rho_A = \frac{R}{K} \quad \text{Gl. 5.1}$$

ρ_S	spezifischer Widerstand [$\mu\Omega\text{m}$]
ρ_A	spezifischer Flächenwiderstand [Ω]
d	Schichtdicke [μm]
R	gemessener Widerstand (U/I) [Ω]
K	Korrekturfaktor für die Feld- bzw. Stromverteilung, Größenordnung 1

Die Schichtdicke bestimmt man mit anderen Meßmethoden (Reflektometrie). Die einzige verbleibende Unbekannte ist der Geometriekorrekturfaktor, K , der sich durch Feldberechnungen bestimmen läßt. Dessen Genauigkeit bestimmt im wesentlichen die erreichbare absolute Genauigkeit des spezifischen Widerstands. Begrenzender Faktor ist die Übereinstimmung der für die Berechnung verwendeten Geometriedaten mit der tatsächlichen Einbausituation.

Die Leitfähigkeit des Substrates wurde nicht berücksichtigt. Sie ist aber selbst bei Raumtemperatur klein gegenüber der Leitfähigkeit in der amorphen, metallischen Schicht.

5.3.1 Feldberechnung

Für die vorliegenden Proben von ca. $2,5 \times 7 \text{ mm}^2$ ist die Feldverteilung für longitudinale und für transversale Geometrie berechnet worden. Dazu wurde die Differentialgleichung

$$\text{div } \mathbf{j} = I \cdot [\partial(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{I+}) - \partial(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{I-})] \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit der Randbedingung $\mathbf{j}_\perp = 0$ an den Kanten der Probe numerisch gelöst.

\mathbf{j}	Stromdichte
I	Meßstrom
$\mathbf{r}_{I+}, \mathbf{r}_{I-}$	Ortsvektoren der Stromeinspeisepunkte $I+$ und $I-$
\mathbf{j}_\perp	senkrechte Stromkomponente an den Kanten der Probe

Zur Simulation wurde die Probe in quadratische, finite Elemente zerlegt. Deren Kanten bilden 1Ω -Widerstände. Das entspricht einem spezifischen Flächenwiderstand von 1Ω und stellt keine Einschränkung der Allgemeingültigkeit dar. Die Zahl der Knoten wurde während der Berechnung sukzessive von 13 mal 5 bis auf 385 mal 129 erhöht. Das entspricht in etwa den Proportionen der Proben.

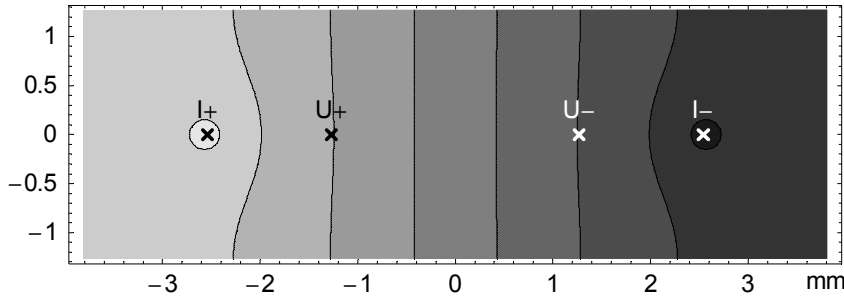


Abb. 5.3a:
Simulierte Potentialverteilung für eine 3/10'' x 1/10'' Probe im longitudinalen Probenhalter ($E \parallel H$)

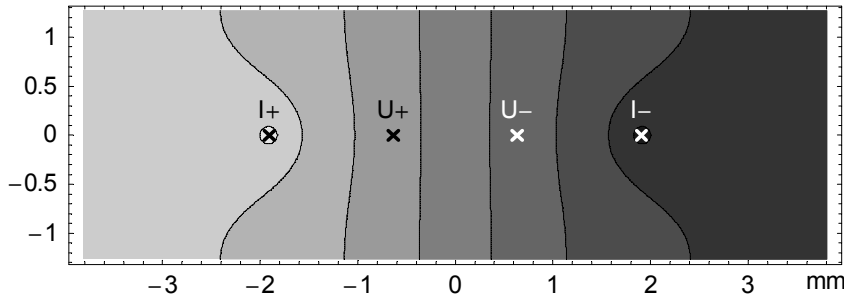


Abb. 5.3b:
Simulierte Potentialverteilung für eine 3/10'' x 1/10'' Probe im transversalen Probenhalter ($E \perp H$)

Die Spannung an den Knoten des Netzes wurde gemäß dem 1. Kirchhoffschen Gesetz iterativ approxiiert. Die exakte Lösung des Gleichungssystems mit 49665 Variablen wäre nicht sinnvoll möglich gewesen.

$$U_{x,y} = \frac{1}{4} (U_{x,y-1} + U_{x+1,y} + U_{x,y+1} + U_{x-1,y}) \quad \text{Gl. 5.3}$$

$U_{x,y}$ Spannung am Gitterpunkt mit der Koordinaten (x,y)

Der Probenrand wird durch die Gitterpunkte $x = \pm x_{\max}$ bzw. $y = \pm y_{\max}$ repräsentiert. An den Kanten muß die Leitfähigkeit halbiert werden, um die Verfeinerung des Gitters zu ermöglichen und damit in der Probenmitte ein Knoten liegt.

Die Stromeinspeisung wurde durch eine konstante Spannung an den Punkten I₊ und I₋ anstelle eines konstanten Stroms realisiert: $U_{I\pm} = \pm 1$. Dies führt zu einer besseren Konvergenz, da die Stromdichte an den Einspeisepunkten singular ist. Die Singularität und die damit verbundenen Berechnungsfehler haben keine Auswirkung auf das Endergebnis.

Der Korrekturfaktor, K , ergibt sich zu

$$K = \frac{U_+ - U_-}{IR_r} \quad \text{Gl. 5.4}$$

U_+, U_- Spannung an den Koordinaten der Kontaktpunkte U_+ und U_-
 R_r Referenzwiderstand für die Simulation (vgl. Abb. 5.4), $1 \, \Omega$

Der Strom, I , durch die simulierte Probe wurde aufgrund der oben genannten Singularität durch das Summieren aller Teilströme entlang eines Pfades durch die Probenmitte bestimmt.

$$I = \frac{1}{R_r} \sum_y U_{0,y} - U_{1,y} \quad \text{Gl. 5.5}$$

$U_{x,y}$ Spannung am Knoten mit den Koordinaten (x,y)

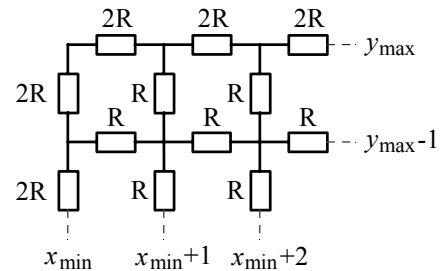


Abb. 5.4: Widerstandsnetzwerk für die Feldsimulation an der Probenecke

5.3.1.1 Stromrichtung

Im Fall der Magnetowiderstandsmessungen, oder allgemeiner, bei Proben mit anisotropen Widerstand muß zusätzlich die Stromrichtungsverteilung beachtet werden. Bei Dünnschichtproben genügt es, den Widerstand in zwei Komponenten zu zerlegen, eine in Richtung der Kontaktanordnung (R_{\parallel}) und eine senkrecht dazu, aber immer noch in der Probenebene (R_{\perp}). Der gemessene Widerstand hängt damit nur noch vom Winkel φ der lokalen Stromdichte zur Gerade durch die Kontaktpunkte ab, da die Kontaktanordnung stets entweder parallel oder senkrecht zum externen Feld ausgerichtet ist.

$$R = R_{\parallel} \cos^2 \varphi + R_{\perp} \sin^2 \varphi \quad \text{Gl. 5.6}$$

Gl. 5.6 gilt immer nur für einen Punkt der Probe. Meßtechnisch relevant ist aber der mit dem jeweiligen Beitrag zum Gesamtwiderstand gewichtete Mittelwert, $\langle \cos^2 \varphi \rangle$. Dieser läßt sich unter der Bedingung $R_{\parallel} \approx R_{\perp}$ am einfachsten durch die numerische Ableitung des berechneten Korrekturfaktors nach dem Anisotropieanteil $(R_{\parallel} - R_{\perp})/R$ gewinnen.

5.3.1.2 Zusammenfassung

Probenhalter	Korrekturfaktor $K = \frac{R}{\rho_A}$	Richtungsreinheit $c = \langle \cos^2 \varphi \rangle$	Spannungsverhältnis $v = \frac{U_{I+}-U_{I-}}{U_{I+}-U_{I-}}$
longitudinal	1,01	0,942	3,42
transversal	0,51	0,893	5,79

Um den reinen transversalen und longitudinalen Widerstand der Probe zu bestimmen, bedarf es neben der Skalierung mit K einer Diagonalisierung der Richtungsmatrix.

$$\begin{pmatrix} \rho_{Al} \\ \rho_{At} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_l & 1 - c_l \\ 1 - c_t & c_t \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} R_{Ml}/K_l \\ R_{Mt}/K_t \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 5.7}$$

ρ_{Al}, ρ_{At} longitudinaler/transversaler spezifischer Flächenwiderstand der Probe

R_{Ml}, R_{Mt} Meßwert mit longitudinalem/transversalem Probenhalter

K_l, K_t Korrekturfaktor für longitudinalen/transversalen Probenhalter








c_l, c_t Richtungsreinheit des longitudinalen/transversalen Probenhalters

Das Spannungsverhältnis, v , gibt die Spannung zwischen den äußeren Kontakten im Verhältnis zu der Spannung zwischen den inneren Kontakten an. Es ist von meßtechnischer Bedeutung, da die verwendete Konstantstromquelle in der Lage sein muß, die erforderliche Spannung zuzüglich derer über den Zuleitungen (ca. 45 mV) zur Verfügung zu stellen.








5.3.2 Geometrische Abweichungen bei der Messung

Alle Angaben des letzten Abschnitts gelten nur für exakt zentrisch eingebaute Proben mit 0,1 Zoll \times 0,3 Zoll. Um die aus Abweichungen der Probengeometrie resultierenden Fehler im absoluten Widerstand abschätzen zu können, wurde der Einfluß verschiedener Parameter auf die Meßwerte anhand von Feldberechnungen mit abweichender Geometrie untersucht. Die angegebenen Koeffizienten sind Korrekturen 1. Ordnung bzw. 2. Ordnung, falls Erstere aus Symmetriegründen verschwindet.

longitudinaler Probenhalter

Parameter p	geschätzter Fehler Δp	Widerstands- koeffizient $\frac{dK}{K dp}$ od. $\frac{2d^2K}{K dp^2}$	resultierende Abweichung $\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta R}{R}$	Richtungs- koeffizient $\frac{dc}{c dp}$ od. $\frac{2d^2c}{c dp^2}$	resultierende Abweichung $\frac{\Delta c}{c}$
 Probenbreite	± 1 mm	-39,7 %/mm	$\pm 39,7$ %	-8,2 %/mm	$\pm 8,2$ %
	$\pm 0,2$ mm		$\pm 7,9$ %		$\pm 1,7$ %
 Probenlänge	± 1 mm	-0,01 %/mm	$\pm 0,01$ %	+0,08 %/mm	$\pm 0,08$ %
 Zentrierung senkrecht	$\pm 0,3$ mm	+13,5 %/mm ²	+1,2 %	-28,3 %/mm ²	-2,5 %
 Zentrierung längs	$\pm 0,5$ mm	+0,04 %/mm ²	+0,01 %	-0,32 %/mm ²	-0,08 %
 Winkel	$\pm 8^\circ$	+0,01 %/° ²	+0,68 %	-0,02 %/° ²	-1,5 %
 U-Pin verschoben	$\pm 0,1$ mm	+40,8 %/mm	$\pm 4,1$ %	-3,8 %/mm	$\pm 0,38$ %
 I-Pin verschoben	$\pm 0,1$ mm	+2,0 %/mm	$\pm 0,20$ %	-6,3 %/mm	$\pm 0,63$ %

transversaler Probenhalter

Parameter p	geschätzter Fehler Δp	Widerstands- koeffizient $\frac{dK}{K dp}$ od. $\frac{2d^2K}{K dp^2}$	resultierende Abweichung $\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta R}{R}$	Richtungs- koeffizient $\frac{dc}{c dp}$ od. $\frac{2d^2c}{c dp^2}$	resultierende Abweichung $\frac{\Delta c}{c}$
 Probenbreite	± 1 mm	-34,2 %/mm	$\pm 34,2$ %	-14,4 %/mm	$\pm 14,4$ %
	$\pm 0,2$ mm		$\pm 6,8$ %		$\pm 2,9$ %
 Probenlänge	± 1 mm	≈ 0	≈ 0	+0,01 %/mm	$\pm 0,01$ %
 Zentrierung senkrecht	$\pm 0,3$ mm	+19,8 %/mm ²	+1,8 %	-29,6 %/mm ²	-2,7 %
 Zentrierung längs	$\pm 0,5$ mm	≈ 0	≈ 0	-0,04 %/mm ²	-0,01 %
 Winkel	$\pm 8^\circ$	+0,01 %/° ²	+0,52 %	-0,02 %/° ²	-1,1 %
 U-Pin verschoben	$\pm 0,1$ mm	+80,7 %/mm	$\pm 8,1$ %	-4,3 %/mm	$\pm 0,43$ %
 I-Pin verschoben	$\pm 0,1$ mm	+3,7 %/mm	$\pm 0,37$ %	-11,9 %/mm	$\pm 1,2$ %

Die mit Abstand größten Meßfehler resultieren aus der Probenbreite, da diese im wesentlichen proportional in den Widerstand eingeht. Daher wurde die Breite aller Proben durch Einscannen bestimmt (Kap. 3.7) und mit den obigen Koeffizienten in erster Ordnung korrigiert. Damit reduziert sich der relative Fehler in der Probenbreite auf $\pm 0,2$ mm (grau hinterlegte Felder).

5.3.3 Temperaturkompensation

Da die beobachteten Magnetowiderstandseffekte zum großen Teil im Sub-Promille-Bereich liegen, verfälschen selbst kleinste Instabilitäten von 0,1 K in der Probentemperatur das Ergebnis beträchtlich. Aus diesem Grund ist stets eine Temperaturkompensation erster Ordnung durchgeführt worden. Als Referenz diente dabei der im Probenhalter integrierte Temperatursensor.

$$R_K = R_M + (T_M - T_0) \cdot \left. \frac{dR}{dT} \right|_{T_0} \quad \text{Gl. 5.8}$$

R_K / R_M korrigierter / gemessener Widerstand

T_M / T_0 Ist- / Solltemperatur

$\left. \frac{dR}{dT} \right|_{T_0}$ Ableitung des Widerstands nach der Temperatur an der Stelle T_0

Die Ableitung des Widerstands nach der Temperatur ergibt sich aus der $R(T)$ Messung für jede Probe. Die Meßpunkte sind durch ein Polynom 11. Grades approximiert worden, das anschließend analytisch differenziert wurde. Das verhindert das unvermeidliche Rauschen einer numerischen Ableitung von Meßwerten, bildet aber gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit hinreichend genau ab. Die Feldabhängigkeit des Widerstands wurde in diesem Zusammenhang vernachlässigt. Sie liegt im Promillebereich und spielt, gewichtet mit der ebenfalls im Promillebereich liegenden Temperaturkompensation, keine Rolle mehr.

5.3.4 Verlustleistung

Für Widerstandsmessungen bei tiefen Temperaturen ist die in das System durch die Messung eingebrachte thermische Leistung von Bedeutung. Sie kann aus den Meßparametern sowie den Ergebnissen der Feldberechnungen bestimmt werden.

$$P = I \cdot \Delta U_{I\pm} = I^2 \cdot R \cdot \frac{\Delta U_{I\pm}}{\Delta U_{U\pm}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

P Verlustleistung in der Probe

I Meßstrom (1 mA)

$\Delta U_{I\pm}$ Spannung zwischen den Stromeinspeisekontakten

R gemessener Widerstand (4-Punkt)

$\frac{\Delta U_{I\pm}}{\Delta U_{U\pm}}$ berechnetes Spannungsverhältnis zwischen den äußeren und mittleren Kontakten (siehe 5.3.1 S. 47)

Im longitudinalen Probenhalter ergeben sich, je nach Probe, 70 bis 150 μW , im transversalen Probenhalter 60 bis 120 μW . Das liegt selbst bei einem angenommenen thermischen Widerstand von 1000 K/W zur Heliumumgebung bei höchstens 0,15 K und beeinträchtigt die Ergebnisse nicht signifikant¹⁹. Ein Großteil der Leistung wird außerdem in der Umgebung der äußeren Kontakte frei, die nicht zum Meßwert beiträgt.

5.3.5 Zusammenfassung

Der spezifische Widerstand der Proben ergibt sich nach folgender Formel:

¹⁹ Im Gegensatz zu Temperaturinstabilitäten führt diese Abweichung nur zu Fehlern in der Temperatur-eichung, jedoch nicht zu Veränderungen der MR-Kurven, da die Verlustleistung weder von der Zeit noch signifikant vom Magnetfeld abhängt.

$$\rho = \frac{[R + (T_{nom} - C_{eich}(R_C)) \cdot \frac{dR}{dT}|_{T_{nom}}]}{K} \cdot \left[(b - 2.54 \text{ mm}) \cdot \frac{dR}{R db} + 1 \right] \cdot d \quad \text{Gl. 5.10}$$

ρ	spezifischer Widerstand [$\mu\Omega\text{m}$]
R	gemessener Widerstand (U/I) [Ω]
T_{nom}	Nominaltemperatur [K]
R_C	Widerstand des CERNOX-Sensors (am Probenhalter) [Ω]
$C_{eich}()$	Eichkurve des CERNOX-Sensors, Widerstand [Ω] \rightarrow Temperatur [K]
$\frac{dR}{dT} _T$	Ableitung des Widerstands nach der Temperatur an der Stelle T_{nom} [Ω/K]
K	Korrekturfaktor für die Feld- bzw. Stromverteilung
b	Probenbreite [mm]
$\frac{dR}{R db}$	Ableitung des relativen Meßfehlers nach der Probenbreite [1/mm]
d	Schichtdicke [μm]

Die fehlerbehafteten Größen sind im wesentlichen die zuvor diskutierten geometrischen Faktoren und die Schichtdicke. Daraus ergeben sich folgende Meßgenauigkeiten:

Probenhalter	longitudinal	transversal
Reproduziergenauigkeit ohne Probenwechsel	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$\leq 2 \cdot 10^{-5}$
Reproduziergenauigkeit mit Probeneinbau	$\pm 4,3 \%$	$\pm 8,3 \%$
absolute Genauigkeit	$\pm 9,2 \%$	$\pm 10,9 \%$

Bei R von T Messungen wurde anstelle der Temperaturkompensation die Temperaturachse direkt korrigiert.

5.4 Ergebnisse

Die Widerstandsmessungen enthalten die Effekte *Lorentz-Magnetowiderstand*, *Anisotroper Magnetowiderstand* (AMR) und *Spin-Disorder-Magnetowiderstand* (SDMR). Diese sind in Kapitel 2.2 kurz beschrieben. Der Lorentz-Magnetowiderstand hat als einziger dieser Effekte seine Ursache nicht in der magnetischen Ordnung und ist in diesem Zusammenhang parasitärer Natur.

5.4.1 Anisotroper Magnetowiderstand

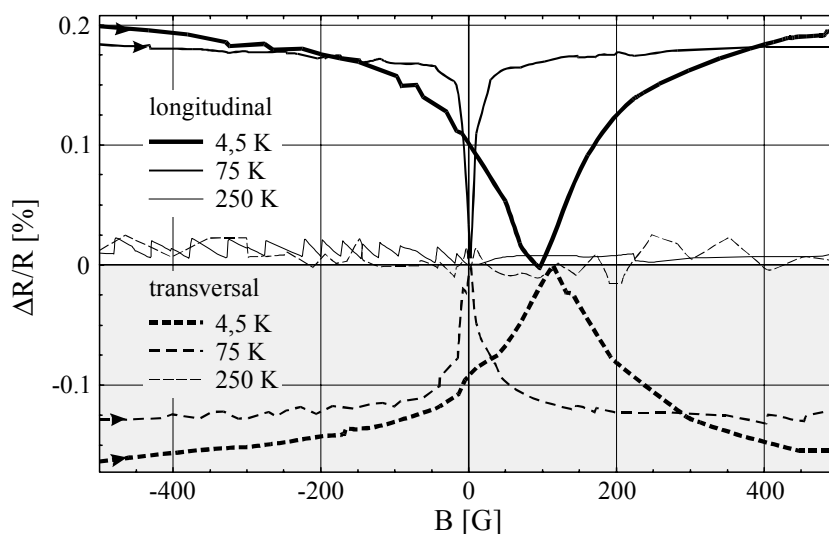


Abb. 5.5:
longitudinaler und
transversaler Magne-
towiderstandseffekt bei
16,9 at% Sc (FeS21)
und verschiedenen
Temperaturen:
4,5 K - Spinglas,
75 K - Ferromagnet,
250 K - Paramagnet

AMR ist ein deutliches Zeichen für Ferromagnetismus und erlaubt unter anderem eine genaue Bestimmung der Koerzitivfeldstärke. Das ist erheblich ressourcenschonender als eine äquivalente Magnetometriemessung. Unterhalb der Spinglastemperatur steigt die Koerzitivfeldstärke schnell an (näheres siehe Kap. 5.5.2).

Proben mit weniger als 44 at% Scandium zeigen AMR unterhalb der Curie-Temperatur. Das unterschiedliche Vorzeichen im longitudinalen und transversalen Magnetowiderstand identifiziert diesen Effekt eindeutig.

5.4.2 Spin-Disorder-Magnetowiderstand

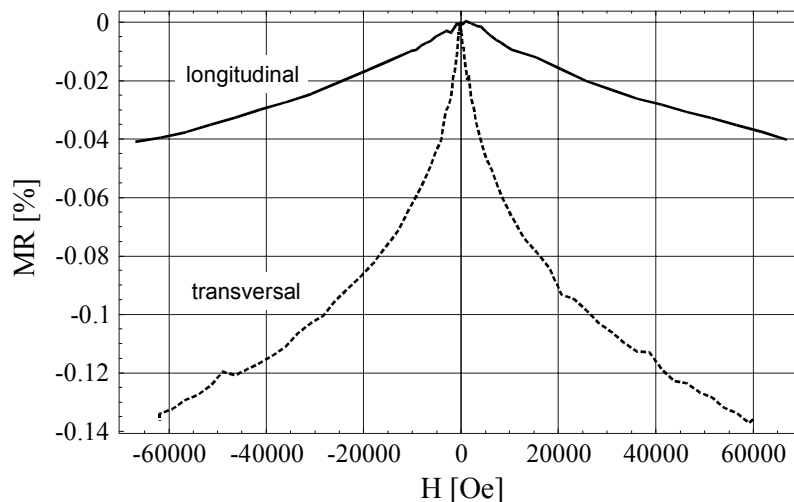


Abb. 5.6:
Magnetowider-
standseffekt bei
4,5 K und
47,2 at% Sc
(FeSi18)

Bei Zusammensetzungen von 45 at% bis 63 at% Scandium zeigt der Magnetowiderstand ein gänzlich anderes Verhalten. Neben dem nun gleichen Vorzeichen des longitudinalen und transversalen Magnetowiderstands ist die charakteristische Feldstärkeskala um wenigstens zwei Größenordnungen weiter. Eine Koerzitivität ist nicht nachweisbar. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für antiferromagnetisch gekoppelte Systeme.

5.5 Quantitative Analyse

Um die Ergebnisse der verschiedenen Magnetowiderstandseffekte zu separieren sind die Hysteresen mit einer Theoriefunktion angepaßt worden. Die Anpassung der longitudinalen und transversalen Messungen erfolgte simultan. Die Priorität lag auf der Trennung der Effekte und deren Temperaturabhängigkeiten und nicht auf einem möglichst realistischen Modell.

Die Magnetowiderstandsmessungen eignen sich besonders zum Nachweis von magnetischen Phasenübergängen mit geringem Raumanteil in der Probe, da im Vergleich zu den ZFC/FC-Messungen zusätzlich eine zweite Raumrichtung (transversal) und die Feldabhängigkeit herangezogen wird. Vergleichbare Magnetometriemessungen würden ein vielfaches an Ressourcen benötigen.

Mit Hilfe der Widerstandsmessung konnte das magnetische Phasendiagramm so um einige Punkte in den Übergangsbereichen erweitert werden.

5.5.1 Theoriefunktion

Die Theoriefunktion enthält folgende Anteile:

$$R = R_0 + R_L + R_{AMR} + R_{SD} \quad \text{Gl. 5.11}$$

$$R_L \propto \frac{H^2}{\frac{|H|}{H_L} + 1} \quad \text{Lorentz-Magnetowiderstand mit linearem Hochfeldverhalten}$$

$$\begin{aligned} R_0 & \quad \text{Restwiderstand} \\ H_L & \quad \text{Übergangsfeldstärke von } H^2 \text{ zu } |H| \text{ Abhängigkeit}^{20} \\ R_{AMR} & \propto M^2 \quad \text{Anisotroper Magnetowiderstand (AMR)} \\ R_{SD} & \propto M^2 \quad \text{Spin-Disorder-Magnetowiderstand (SDMR)} \end{aligned}$$

Die Magnetisierung, M , ist mit angepaßt worden, da eine gleichzeitige Messung apparativ nicht möglich war und sie zudem lokalen Fluktuationen unterliegt. Die Anpassung erfolgte näherungsweise mit einer Arkustangensfunktion (Gl. 5.12). Bei einigen Proben war diese Näherung zu grob und es mußten zwei Arkustangensfunktionen mit unterschiedlichen H_0 verwendet werden. Dies trägt den lokalen Fluktuationen in der Probe und den Grenzen der Näherung Rechnung.

$$M \propto \arctan \frac{H - H_c}{H_0} \quad \text{Gl. 5.12}$$

$$\begin{aligned} H_c & \quad \text{Koerzitivfeldstärke} \\ H_0 & \quad \text{Breite der Magnetisierungskurve} \end{aligned}$$

Im allgemeinsten Fall erhält man folgende Funktionen:

$$\begin{aligned} \rho_{A,l} = \rho_{0,l} + c_{L,l} \cdot \frac{H^2}{\frac{|H|}{H_L} + 1} & \quad \text{Gl. 5.13a} \\ + \frac{\Delta R_{AMR,l}}{R} \cdot \left(1 - \frac{4(1-a)}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - H_c}{H_{0,AMR}} - \frac{4a}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - H_c}{b H_{0,AMR}} \right) \\ + \frac{\Delta R_{SD,l}}{R} \cdot \left(1 - \frac{4(1-a)}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - H_c}{H_{0,SD}} - \frac{4a}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - H_c}{b H_{0,SD}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{A,t} = \rho_{0,t} + c_{L,t} \cdot \frac{H^2}{\frac{|H|}{H_L} + 1} + c_{AMR,t} \cdot \left(\arctan \frac{H - K_t H_c}{H_{0,AMR}} + a \arctan \frac{H - K_t H_c}{b H_{0,AMR}} \right) & \quad \text{Gl. 5.13b} \\ + \frac{\Delta R_{AMR,t}}{R} \cdot \left(1 - \frac{4(1-a)}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - K_t H_c}{H_{0,AMR}} - \frac{4a}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - K_t H_c}{b H_{0,AMR}} \right) \\ + \frac{\Delta R_{SD,t}}{R} \cdot \left(1 - \frac{4(1-a)}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - K_t H_c}{H_{0,SD}} - \frac{4a}{\pi^2} \arctan^2 \frac{H - K_t H_c}{b H_{0,SD}} \right) \end{aligned}$$

$$\rho_{A,l} \quad \rho_{A,t} \quad \text{longitudinaler bzw. transversaler, gemessener spezifischer Flächenwiderstand}$$

²⁰ Die quadratische Feldabhängigkeit des Lorentz-Magnetowiderstands geht bei großen Feldern in der Regel in eine lineare Abhängigkeit über [Ros92].

Parameter	Einheit	Beschreibung	typ. Größe
$\rho_{0,l} \rho_{0,t}$	Ω	transversaler bzw. longitudinaler Restwiderstand	20 - 40
$c_{L,l} c_{L,t}$	Ω/Oe^2	Stärke des Lorentz-Magnetowiderstands	$10^{-10} - 10^{-11}$
$\Delta R_{AMR,l}/R$ $\Delta R_{AMR,t}/R$	Ω	Stärke des AMR-Effekts	0 - $\pm 0,3\%$
$\Delta R_{SD,l}/R$ $\Delta R_{SD,t}/R$	Ω	Stärke des SDMR-Effekts	0 - $+0,2\%$
H_C	Oe	Koerzitivfeldstärke	0 - 1500
K_t	1	Korrekturfaktor für unterschiedliche Geschwindigkeit der transversalen im Verhältnis zur longitudinalen Messung	0,95 - 1,05
H_L	Oe	Übergangsfeldstärke von H^2 zu $ H $ Abhängigkeit	50000 - 100000
$H_{0,AMR}$	Oe	Breite der Magnetisierungsfunktion des AMR-Effekts	500 - 5000
$H_{0,SD}$	Oe	Breite der Magnetisierungsfunktion des SDMR-Effekts	10000 - 40000
a	1	relativer Anteil der zweiten Arkustangensfunktion	0,33
b	1	relative Breite der zweiten Arkustangensfunktion	4 - 6

Beziehung zu anderen Parametern:

$$H_{1/2} = 2.018 \cdot H_0 \text{ falls } a = 0 \quad \text{Gl. 5.14a}$$

$$H_{1/2} = x \cdot H_0 \wedge (1 - a) \arctan^2 x + a \arctan^2 \frac{x}{b} = \frac{\pi^2}{8} \text{ falls } a \neq 0 \quad \text{Gl. 5.14b}$$

$$\begin{aligned} H_{1/2} & \quad \text{Halbwertsbreite des Magnetowiderstandseffekts} \\ H_0 & \quad \text{Breite der Magnetisierungsfunktion aus der Theoriefunktion} \end{aligned}$$

Mit diesem Satz von Funktionen können die einzelnen Effekte separiert werden. Die auf den ersten Blick in Gl. 5.13 gleichwertigen Anteile AMR und SDMR unterscheiden sich in den Vorzeichen der longitudinalen und transversalen Koeffizienten, $\Delta R/R$, sowie in der Feldstärkeskala H_0 .

Mit Ausnahme der Koerzitivfeldstärke, die auf diesem Wege sehr genau bestimmt werden kann, sind die absoluten Werte der einzelnen Parameter nicht näher betrachtet worden. Interessant ist allerdings ihre Temperaturabhängigkeit. Darin äußern sich magnetische Übergänge.

Die Existenz des AMR korreliert mit der Curie-Temperatur ferromagnetischer Bereiche, die des SDMR mit antiferromagnetisch gekoppelten Bereichen. Der Spinglasübergang äußert sich nur indirekt durch eine stark temperaturabhängige Koerzitivfeldstärke.

5.5.2 Koerzitivfeldstärke

Die Koerzitivfeldstärke folgt unterhalb der Spinglastemperatur einer *logarithmischen Temperaturabhängigkeit* der Form $T \propto -\log H_C$ (Abb. 5.7). Das ist die gleiche Feldabhängigkeit wie die der Spinglastemperatur (Abb. 4.8).

Im ferromagnetischen Zustand bleibt die Koerzitivfeldstärke im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Die zum Teil außerordentlich geringen Werte bringen den für die Erzeugung des externen Feldes verwendeten Typ II Supraleiter selbst unter günstigen Bedingungen an die Grenzen der durch Flußpinning begrenzten Homogenität. Bei 16,9 at% Scandium (Probe FeS21) ist eine besonders präzise Messung bei kleinen Feldern (≤ 500 Oe) durchgeführt worden, demnach ergibt sich eine obere Schranke des Koerzitivfeldes im ferromagnetischen Zustand von < 3 Oe.

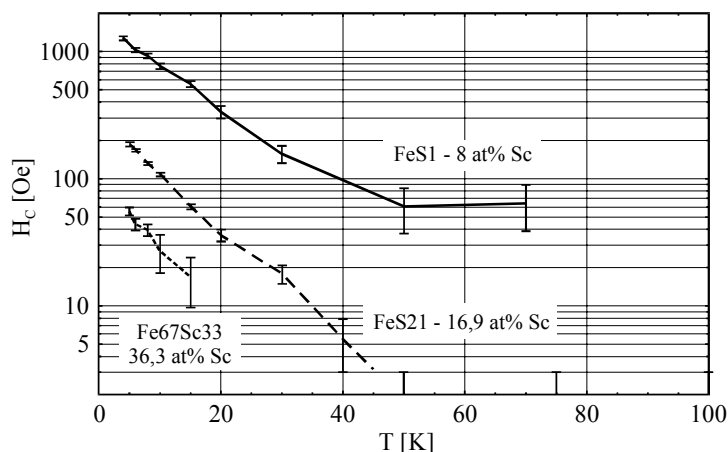


Abb. 5.7: Koerzitivfeldstärke verschiedener Proben in Abhängigkeit der Temperatur aus Magnetowiderstandsmessungen

Der Anstieg der Koerzitivfeldstärke unterhalb der Spinglastemperatur ist eine unmittelbare Folge der Relaxation und Metastabilität des Spinglases. Dies wird beim Vergleich mit den Magnetometrie-hysteresen besonders deutlich (Abb. 5.8), da sie in unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen. Es äußert sich auch in dem Parameter K_t , der Zeitunterschieden in der longitudinalen und transversalen Widerstandsmessung Rechnung trägt (vgl. Abb. 5.5 bei 4,5 K).

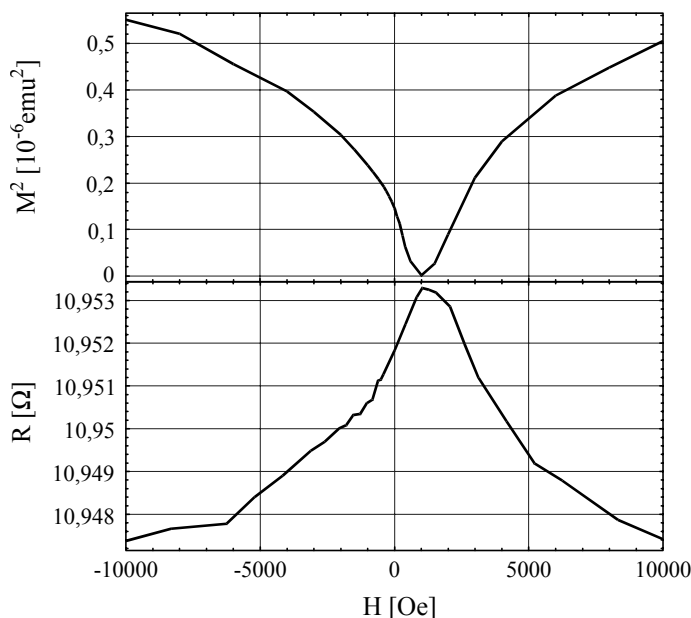


Abb. 5.8: Hysteresemessung an der Probe FeS1 (8 at% Sc) bei 4,5 K mit Magnetometrie (oben), sowie transversalem Magnetowiderstand (unten). Zur besseren Vergleichbarkeit ist bei der Magnetometriemessung M^2 auf der Ordinate aufgetragen.

Probe FeS1: Meßmethode	Koerzitivfeld, H_C	Zeit vom Meßpunkt $H = 0$ bis zum Meßpunkt $H = H_C$
Magnetometrie	1050 ± 100 Oe	1082 s
Magnetowiderstand, transversal	1300 ± 100 Oe	187 s

5.5.3 Magnetowiderstandseffekt

Im Amplitudenverhältnis des longitudinalen zum transversalen Magnetowiderstand steckt Information über die Isotropie des zugrundeliegenden Magnetowiderstandseffekts.

- isotroper Magnetowiderstandseffekt: $\frac{\Delta R_L}{\Delta R_T} = 1$
- AMR: $\frac{\Delta R_L}{\Delta R_T} = -2$

Das Amplitudenverhältnis liegt in der Natur der AMR-Effekts (vgl. Kap. 2.2.2). Dies gilt auch dann, wenn die Spins nicht entlang des äußeren Feldes orientiert sind, allerdings ändern sich dabei Vorzeichen und Amplitude des Effekts.

In der Praxis wird das theoretische Verhältnis von -2 oft nicht erreicht und man findet ein Amplitudenverhältnis in der Größenordnung von -1 vor.

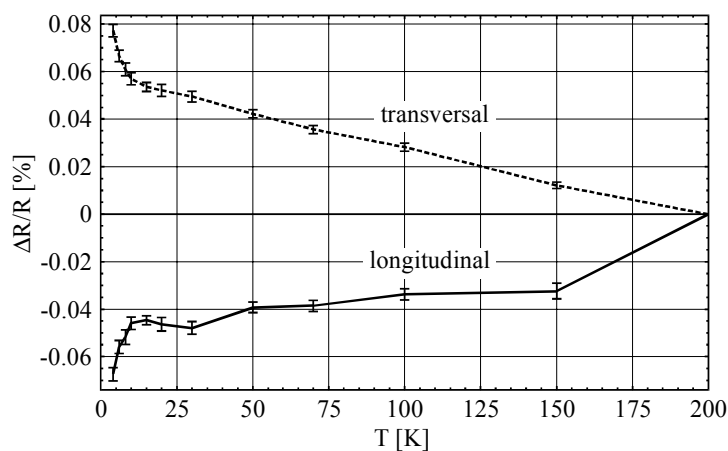


Abb. 5.9: Relativer AMR-Effekt der Probe FeSi (8,5 at% Sc) in Abhängigkeit der Temperatur.

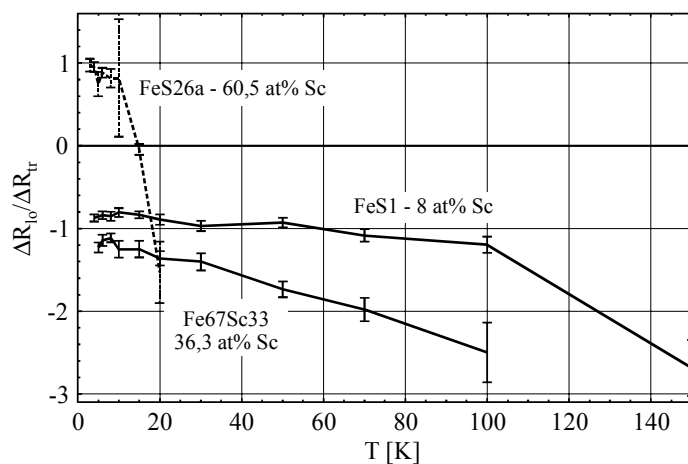


Abb. 5.10: Verhältnis von longitudinalem zum transversalem Magnetowiderstand. Bei der Bewertung des longitudinalen bzw. transversalen Magnetowiderstands wurde beachtet, daß die Stromverteilung bei den Widerstandsmessungen nicht vollständig parallel war (siehe Kap. 5.3.1).

In Abb. 5.10 sind Beispiele für die beiden genannten Widerstandseffekte gezeigt. Die ferromagnetischen Proben setzen sich deutlich von der Probe FeS26a am Rande der antiferromagnetischen Region ab. Bei dieser ist sogar ein *temperaturabhängiger Übergang von der antiferromagnetischen zur ferromagnetischen Konfiguration* erkennbar. Das bedeutet nicht notwendigerweise, daß es einen thermisch induzierten Phasenübergang zwischen einer ferromagnetischen und einer antiferromagnetischen Phase geben muß. Es kann ebenso gut eine *Koexistenz der Phasen in räumlich getrennten Bereichen der Probe* geben, denn der AMR-Effekt ist so gering, daß er unterhalb der Übergangstemperatur überdeckt wird (Abb. 5.11). Der einzige charakteristische Unterschied besteht in der Größenordnung der Halbwertsbreite des MR-Effekts (Abb. 5.12). Dieser ist jedoch für eine Trennung der Effekte unzureichend, da dazu die Form der Magnetisierungsfunktion in den einzelnen Bereichen genauer als bei dem verwendeten Modell vorgegeben sein müßte.

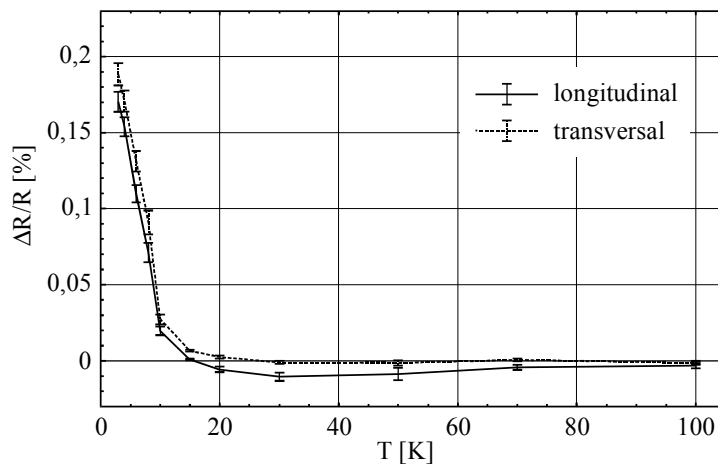


Abb. 5.11: Relativer MR-Effekt der Probe FeS26a (60,5 at% Sc) in Abhängigkeit der Temperatur.

Beim Vergleich mit der Curie-Temperatur aus den Magnetometriemessungen fällt auf, daß der AMR-Effekt erst deutlich jenseits dieser Temperatur verschwindet. Der Meßpunkt bei 150 K an der Probe FeS1 mit einer Curie-Temperatur von 122(3) Kelvin in Abb. 5.9 ist ein Beispiel dafür. Das kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß die *Curie-Temperatur lokal fluktuiert*. Der AMR-Effekt verschwindet erst, wenn er mit dem Volumenanteil der noch unter T_C befindlichen Bereiche unter die Nachweisgrenze gefallen ist. Bei Magnetometrie sieht man hingegen den Mittelwert.

5.5.4 Halbwertsbreite des MR-Effekts

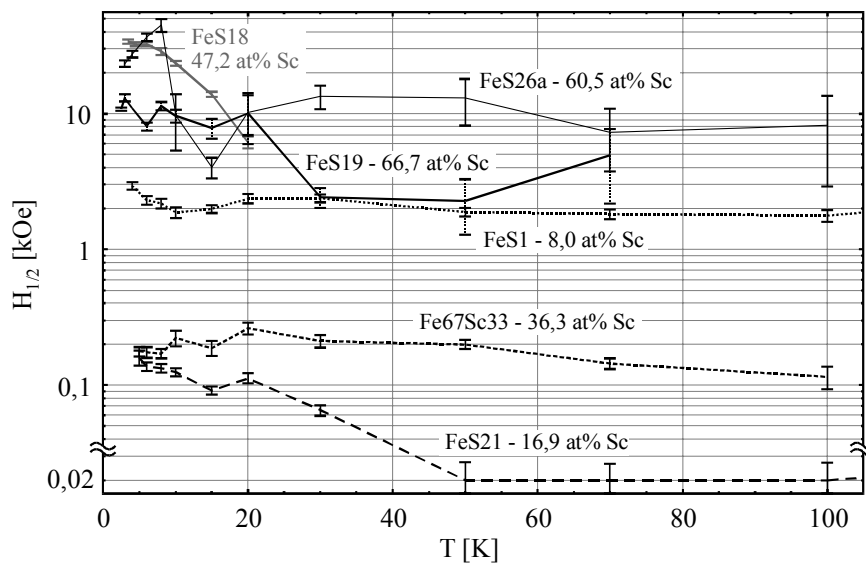


Abb. 5.12:
Halbwertsbreite
des MR-Effekts in
Abhängigkeit der
Temperatur.

Die Breite des Magnetowiderstandseffekts ist ein Maß für die Permeabilität der zugehörigen magnetischen Phase. Das erlaubt eine grobe Abschätzung des effektiven magnetischen Moments, an dem das externe Feld angreift, indem man die magnetisch eingebrachte Energie mit der thermischen vergleicht, die zum Auflösen der jeweiligen magnetischen Ordnung erforderlich ist. Das setzt voraus, daß man mit dem externen Feld gegen die Austauschwechselwirkung arbeitet und nicht gegen die Anisotropie. Letzteres ist bei amorphen Proben näherungsweise gegeben, wenn die magnetische Korrelationslänge die Größenordnung einiger Atomabstände erreicht, da sich die lokalen Anisotropien sehr schnell kompensieren.

$$\mu_{eff} \cdot H \approx k_B T$$

Gl. 5.15

μ_{eff} effektives magnetisches Moment
 H charakteristisches externes Magnetfeld = $H_{1/2}$
 T Spinglas- oder Curie-Temperatur

Probe	Sc-Anteil [at%]	mag. Phase	Übergangstemp. [K]	$H_{1/2}$ [Oe]	μ_{eff} [μ_B]
FeS1	8,0	Spinglas	80	2000	600
FeS21	16,9	Spinglas	37	200	3000
FeS18	47,2	Ferrimagnet	24	35000	10
FeS26a	60,5	Ferrimagnet	20	35000	7

Es ist zu beachten, daß μ_{eff} die Permeabilitätszahl mit enthält. Diese ist aber nur bei der Probe FeS21 deutlich von eins verschieden (<100).

6 Tieftemperatur-Mößbauer-spektroskopie

Die Tieftemperatur-Mößbauerspektroskopie ermöglicht den Zugang zu Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Proben auf einer atomaren Skala. Daraus ergeben sich eine Reihe von Ergebnissen, die in die Interpretation der magnetischen Phasen in Kapitel 8 einfließen. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse werden in diesem Kapitel erläutert.

6.1 Meßapparatur

Die nur 100 nm dicke Probenschicht erlaubt keine Mößbauerspektroskopie in Transmissionsgeometrie. Es kommt nur die oberflächensensitive Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) in Frage. Da der Aufbau eines tieftemperaturfähigen Avalanche-Zählers nicht gelungen ist, bleibt als einzige Alternative bei tiefen Temperaturen nur die Messung im Ultrahochvakuum.

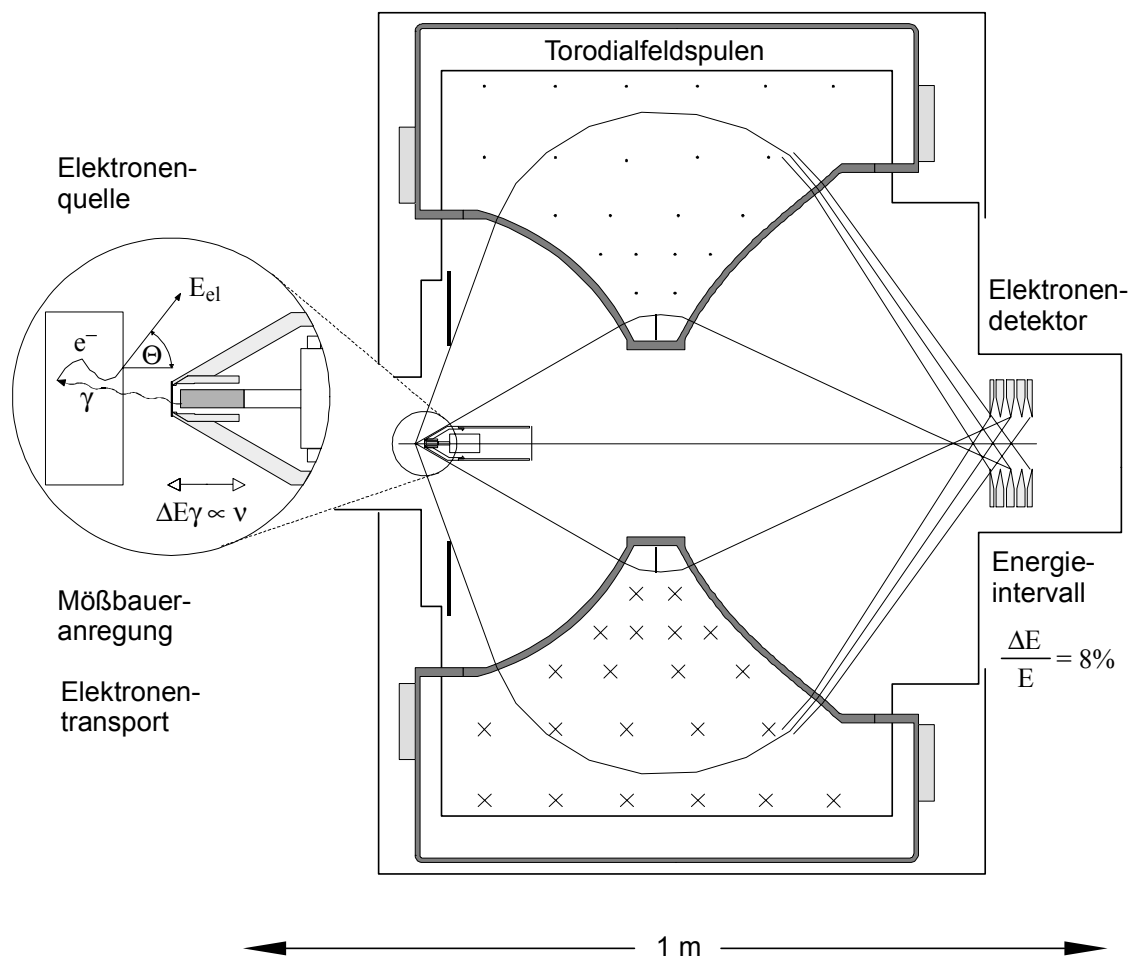


Abb. 6.1: Mößbauerspektrometer mit nachgeschaltetem Elektronenspektrometer vom Orangentyp [Sta94]

Für die Tieftemperatur-CEMS-Messungen stand ein Mößbauerspektrometer mit Kryostat und nachgeschaltetem Elektronenspektrometer vom Orangentyp zur Verfügung. Dieser Spektrometertyp wird normalerweise für die tiefenaufgelöste Mößbauer-spektroskopie (DCEMS) verwendet [Sta97] (vgl. Kap. 2.1.5). Nur wegen der weltweit einzigartig hohen Empfindlichkeit des verwendeten Spektrometers sind die CEMS-Messungen an den 100 nm dicken Proben mit nur dem natürlichen Anteil des Isotops ^{57}Fe von etwa 2% überhaupt erst möglich.

6.1.1 Geometrie

Für die Korrektur des Cosinuseffekts²¹ und des Geometrieffekts²² in den Spektren ist es erforderlich, die geometrischen Parameter zu kennen.

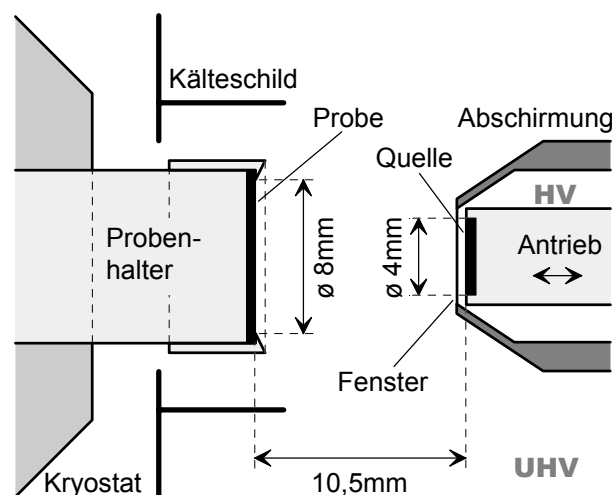


Abb. 6.2:
Geometrische Anordnung im
Orangenspektrometer

Parameter	Wert
Abstand Quelle-Probe	Parameter
aktiver Quellenradius	2 mm
Probenradius	4 mm
Antriebsfrequenz	25 Hz
Akzeptanzwinkel Elektronenspektrometer	30 - 70 ° zur Probennormale

6.1.2 Kryostat

Der Probenhalter ist an einem Helium-Durchfluß-Kryostat montiert. Dieser kann bis 5 Kelvin abgekühlt werden. Da ein Kälteschild im Bereich der Probe in Richtung des Elektronenspektrometers nicht sinnvoll möglich ist, liegt die tatsächlich erreichte Temperatur an der Probenoberfläche typisch 5 K höher. Dieser Wert ist an einer Referenzprobe (γ -FeOH Schicht auf Siliziumsubstrat) verifiziert worden [Sta01].

²¹ Der Cosinuseffekt ist die Reduktion der effektiven Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Probe durch Projektion der Bewegungsrichtung auf die Richtung des γ -Quants. Dadurch hat man bei ausgedehnten Proben eine Geschwindigkeitsverteilung, die aus den Spektren entfaltet werden muß.

²² Der Geometrieffekt ist die Modulation der Zählrate durch die Antriebsbewegung. Die geringfügige Änderung des Abstands ändert den von der Probe erfaßten Raumwinkel der Quelle. In erster Näherung gilt: $\frac{\Delta z}{z} \approx \frac{-2\pi r_{\text{Probe}}^2}{a^3} \Delta a$

Die Abstandsvariation, Δa , ergibt sich durch die Integration der Geschwindigkeitsfunktion.

Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Temperaturangaben auf die Nominaltemperatur laut Sensor am Kryostat.

6.2 Meßablauf

Die Proben haben keine Anreicherung des für Mößbauer-Messungen relevanten Isotops ^{57}Fe . Da das oben genannte Spektrometer nur einen begrenzten Elektronenenergiebereich gleichzeitig messen kann, liegt die typische Zählrate bei 150/s bei einem Meßeffect, der je nach Probe und Temperatur zwischen 3 % und 20 % liegt. Ein Meßpunkt erfordert ein bis mehrere Tage Meßzeit, um signifikante Ergebnisse zu liefern.

6.2.1 Oberflächenadsorbat bei tiefen Temperaturen

Die Tieftemperaturmessungen sind bei der häufigsten Energie der Sekundärelektronen knapp unterhalb der K-Absorptionskante durchgeführt worden. Genauer gesagt wurde bei mehreren benachbarten Energien rund um das Maximum gemessen (6,9 keV - 7,08 keV). Dies erlaubt es, ohne nennenswerten Zeitverlust, die Bildung von Oberflächenadsorbat zu kontrollieren und letztlich zu vermeiden. Adsorbat äußert sich durch den Energieverlust der Elektronen beim Transport in einer Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien und damit einhergehend einer deutlichen Degradation der resonanten Zählrate. Im Enddruckbereich des Spektrometers (Größenordnung 10^{-10} mbar) sind mehrere Wochen Meßzeit bei Temperaturen unter 77 K ohne Auftauen möglich.

6.3 Auswertung

Die Auswertung der Mößbauerspektren erfolgte mit einem Programm, das im Institut für Kernphysik der TU Darmstadt entwickelt wurde. Das Programm ist auf die simultane Anpassung zahlreicher Spektren mit einem gemeinsamen Parametersatz optimiert, wie es unter anderem für die Auswertung von DCEMS-Messungen erforderlich ist.

Die Anpassung aller Messungen an einer Probe erfolgte stets simultan unter Einbeziehung der Raumtemperaturmessungen (vgl. Kap. 3.2). Dadurch sind die Parameter im Bereich der Übergangstemperaturen besser bestimmt.

Parameter

Neben den Hyperfeinparametern wurden bei der Anpassung der Spektren folgende Parameter berücksichtigt:

- Cosinuseffekt
- Geometrieffect
- quadratischer Dopplereffect
- Gaußverteilung der Isomerieverschiebung
- Verteilung der magnetischen Aufspaltung
- Korrelation zwischen den letztgenannten Verteilungen
- Quadrupolstörung bei magnetisch aufgespaltenen Komponenten

Für die Modellierung der Hyperfeinfeldverteilung sind, soweit erforderlich, zwei Gaußprofile verwendet worden.

6.4 Ergebnisse

Mit Mößbauerspektroskopie bei tiefen Temperaturen wurden Proben im Konzentrationsbereich von 8 bis 63 at% Scandium untersucht.

Oberhalb 60 at% Scandium ist das Signal-Untergrund-Verhältnis wegen des immer geringer werdenden ^{57}Fe -Anteils ($< 0,0083$) ungünstig. Ferner liefert das Spektrum der Probe FeS28 (62,9 at% Sc) selbst bei 10(+5) Kelvin keinerlei Anzeichen einer magnetischen Aufspaltung (Abb. 6.3). Dieses Verhalten bahnt sich bereits ab Scandiumanteilen von 40 at% an, weshalb auf die Messung weiterer Proben jenseits 62,9 at% Sc verzichtet wurde.

6.4.1 Scandiumreiche Proben (60-70 at%)

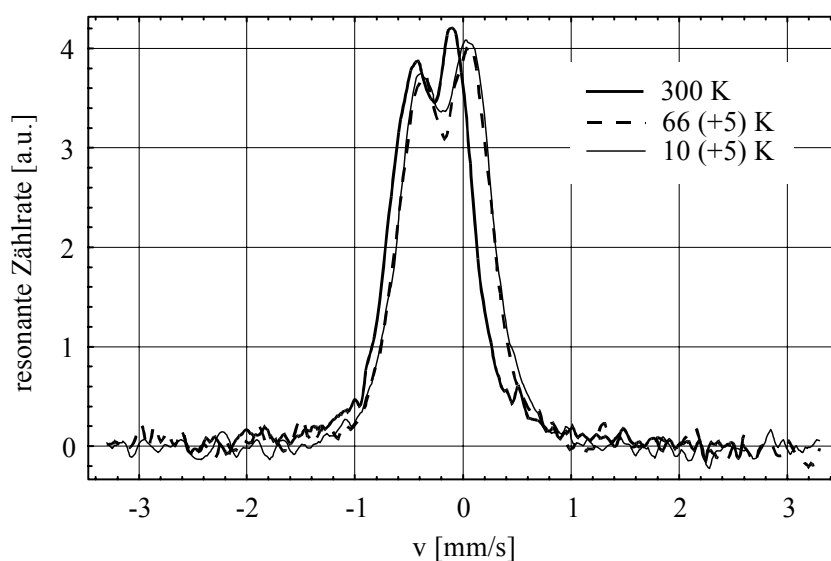


Abb. 6.3:
Mößbauerspektrum der Probe FeS28, 62,9 at% Sc, bei verschiedenen Temperaturen

Die Proben zwischen 60 und 70 at% Sc zeigen in den Magnetometriemessungen ferromagnetische Ordnung mit Curie-Temperaturen um 100 K. Das ist trotz der vergleichsweise geringen Magnetisierung zunächst nicht mit dem Ergebnis der Mößbauer-Messung verträglich. Die einzig logische Schlußfolgerung ist: *Scandium ist für den Ferromagnetismus maßgeblich verantwortlich.*

6.4.2 Formanisotropie

Das Spektrum der Probe FeS2 (8,5 at% Sc) spaltet unterhalb der Curie-Temperatur magnetisch auf. Es enthält eine Hochfeld- und eine Niederfeldkomponente. Die Linienintensitäten verhalten sich wie 3:2:1. Das bedeutet, die Orientierung der magnetischen Momente ist im Mittel isotrop. Daraus folgt: *die magnetischen Bereiche sind klein im Vergleich zur Probendicke*, die Formanisotropie fällt also nicht ins Gewicht. Andernfalls wäre mit einer bevorzugten Magnetisierung in der Probenebene zu rechnen. Das entspräche einem Linienverhältnis von 3:4:1. Die Intensität der 2. und 5. Linie war ein freier Parameter bei der Anpassung. Dieses Ergebnis ist im Kontext des in Kapitel 8.3.1 diskutierten Clusterglases von Bedeutung.

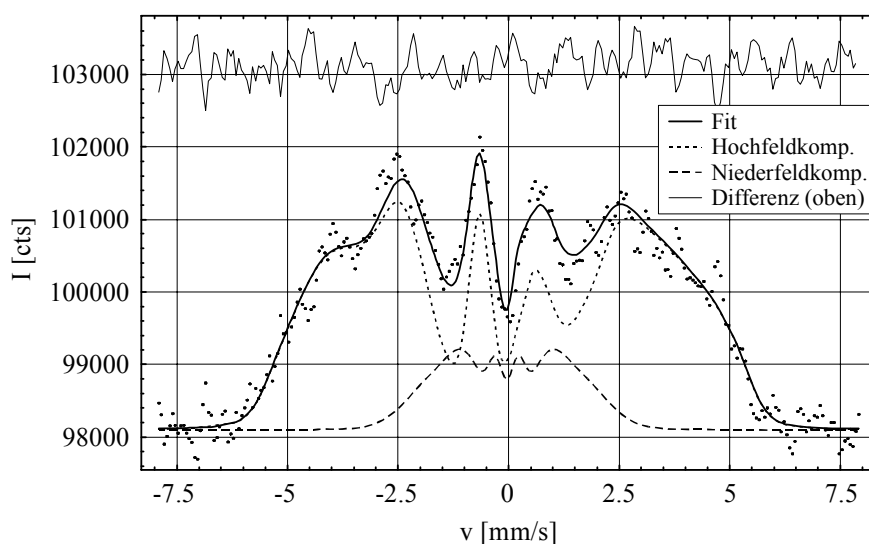


Abb. 6.4:
Mößbauerspektrum
der Probe FeS2
(8,5 at% Sc) bei
nominell 40 K inkl.
Anpassung

6.4.3 Hyperfeinfeldverteilung

Die Anpassung der Hyperfeinfeldverteilung bei 8,5 at% Scandium liefert bei 10(+5) K eine bimodale Hyperfeinfeldverteilung. Eine Hochfeldkomponente mit im Mittel 8,56 mm/s Aufspaltung und eine Niederfeldkomponente mit 4,1 mm/s mittlerer Aufspaltung. Das entspricht früheren Ergebnissen dieses Konzentrationsbereichs [Gha90].

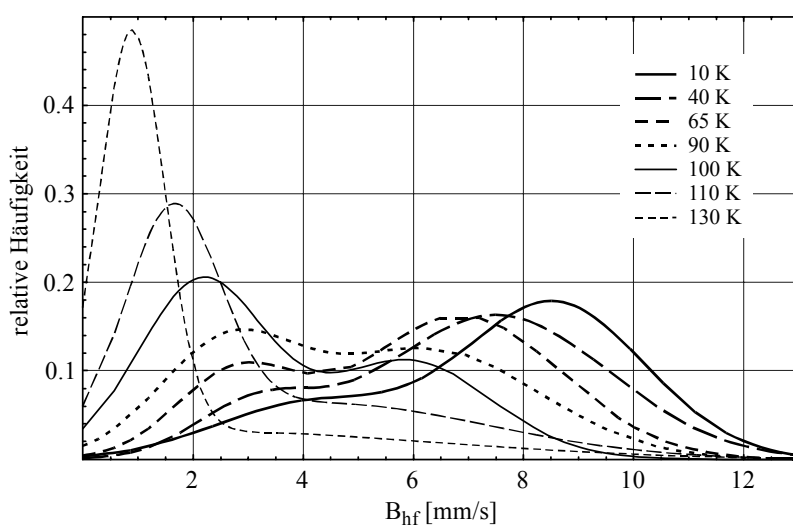


Abb. 6.5:
Hyperfeinfeldverteilung
der Probe FeS2
(8,5 at% Sc) bei
verschiedenen
Temperaturen

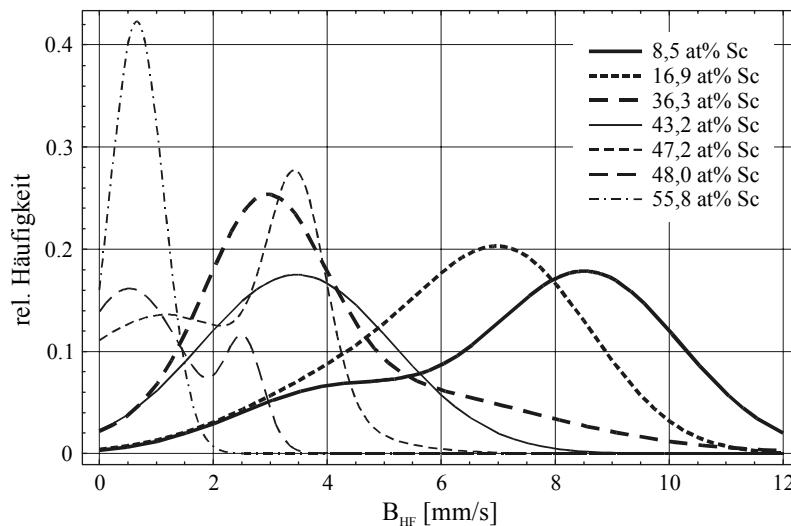


Abb. 6.6:
Hyperfeinfeldverteilung verschiedener
Proben bei 10(+5) K

Beim Vergleich der Hyperfeinfeldverteilungen verschiedener Proben bei 10(+5) K steigt mit dem Scandiumanteil zunächst der Anteil der Niederfeldkomponente mit etwa 3 mm/s Aufspaltung (Abb. 6.6). Bei 43 at% ist die Hochfeldkomponente fast vollständig verschwunden. Mit noch höheren Scandiumanteil relaxieren die Momente schließlich, bis bei 62,9 at% Sc nur noch ein paramagnetisches Spektrum erscheint.

6.4.4 Atomares Moment

Das mittlere atomare Moment der Eisenatome kann zum einen durch die Messung der absoluten Sättigungsmagnetisierung bestimmt werden zum anderen über die Hyperfeinaufspaltung bei Mößbauer-Messungen.

Die Mößbauerspektroskopie erlaubt direkt die Messung des Feldes am Ort der Eisenatome. Um zum atomaren Moment zu kommen, bedarf es aber der Annahme, daß die Hyperfeinfeldaufspaltung proportional zum atomaren Moment ist. Es geht jedoch auch die magnetische und elektronische Nahordnung ein. Unter Verwendung von α -Eisen als Referenz ergibt sich ein Wert von $\mu_{\text{Fe}} = 1,5(1) \mu_{\text{B}}/\text{at}$ bei der Zusammensetzung $\text{Fe}_{83}\text{Sc}_{17}$ und der gerätebedingt niedrigsten Temperatur von 10(+5) Kelvin. Beim Vergleich mit dem atomaren Moment aus der Magnetometriemessung von $\mu_{\text{Fe}} = 1,70(5) \mu_{\text{B}}/\text{at}$ (Abb. 4.17) muß beachtet werden, daß dieser Wert bei 4,5 Kelvin bestimmt wurde.

Bei Zusammensetzungen ab 56 at% Scandium kann aus der nur geringen Verbreiterung des Mößbauerspektrums bei 10(+5) K im Vergleich zur Raumtemperaturmessung eine obere Schranke für das magnetische Moment von Eisen von $\leq 0,5 \mu_{\text{B}}$ angegeben werden. Eisen liegt wie bei γ -Eisen in einem *Low-Spin-Zustand* vor.

7 EXAFS

Die Extended X-ray Absorption Fine Structure, kurz EXAFS [z.B. Fil96, Reh00], bietet eine Möglichkeit, die für den Magnetismus wichtige atomare Nahordnung zu untersuchen. Dieses Kapitel beschreibt den Weg von der Datenaufnahme bis zur Gewinnung und Interpretation der partiellen Paarverteilungsfunktionen unter besonderer Berücksichtigung des speziell zu diesem Zweck optimierten Auswertungsverfahrens.

7.1 Meßverfahren

EXAFS liegt die Energieabhängigkeit des Übergangsmatrixelements bei einer Photoabsorption eines Röntgenquants aufgrund der Interferenz der ausgehenden Elektronenwelle mit an Nachbaratomen auftretenden Reflexionen zugrunde²³.

Die Messungen wurden an ausgewählten Proben an der K-Absorptionskante von Eisen sowie der K-Kante von Scandium durchgeführt. Aufgrund der dünnen Schichten in Kombination mit der amorphen Struktur befindet man sich im Grenzbereich des technisch Machbaren. Wie auch bei der Mößbauerspektroskopie scheidet eine Transmissionsmessung deshalb aus. Es bleiben die Meßmethoden Fluoreszenz und Sekundärelektronen.

7.1.1 Fluoreszenzmessung

Die Fluoreszenzmessung weist die bei der Rekombination des angeregten Zustands reemittierten Röntgenquanten nach. Die Ausbeute dieser Methode ist allerdings begrenzt, da ein Großteil der angeregten Atome über Auger-Prozesse zerfällt. Ferner gibt es eine hohe und vor allem variierende Selbstabsorptionswahrscheinlichkeit, die zu nichtlinearen Verzerrungen des Meßeffekts führt.

7.1.2 Strommessung

Strommessungen, auch *total electron yield* genannt, messen alle aus der Probe emittierten Elektronen. Das sind neben den Photoelektronen mit $E_{el} = E_{x-ray} - E_K$ (< 1 keV) vor allem Augerelektronen sowie zahlreiche niederenergetische Sekundärelektronen. Diese Methode ist oberflächensensitiv, man nennt sie daher auch *Surface-EXAFS* (SEXAFS) [Stö88]. Die effektive Eindringtiefe hängt dabei von den konkreten Elektronenenergien ab. Für Eisen sind das dominierend Augerelektronen mit etwa 4 keV, was rund 50 nm Entkommtiefe entspricht. Die niedrigere Bindungsenergie beim Scandium führt zu einer knapp zweimal niedrigeren Entkommtiefe und damit zu einer höheren Oberflächensensitivität relativ zu Eisen.

Die Meßgenauigkeit wird durch das Verstärkerrauschen sowie die Güte der Probenisolation begrenzt. Besonders kritisch im Hinblick auf die Auswertung ist der mit Isolationsproblemen typischerweise verbundene Kurzzeitdrift.

²³ Gemäß der Fermi Goldenen Regel hängt der Wirkungsquerschnitt eines Übergangs nur vom Produkt des Übergangsmatrixelements mit der Zustandsdichte des Endzustand ab: $W_f = \frac{2\pi}{\hbar} \langle f|H|i \rangle^2 \rho(f)$. Die Zustandsdichte des Endzustands (Kontinuum) ist bei EXAFS konstant.

7.1.3 Einzelelektronenmessung (Channeltron)

Alternativ zur Strommessung können auch die austretenden Elektronen einzeln nachgewiesen werden. Dazu bedient man sich eines Elektronenvervielfältigers, oder einfacher, eines Channeltrons.

Das Meßsignal ist im wesentlichen das gleiche, wie bei der Strommessung. Es gibt jedoch einige Unterschiede im Detail, die noch erläutert werden. Ferner benötigt man, um ein Signal mit einer statistischen Genauigkeit von ein Promille zu bekommen 10^6 oder mehr Ereignisse. Dadurch ist die Effizienz dieser Methode stark von der maximal erreichbaren Zählrate abhängig. Um mit der Strommessung konkurrieren zu können, muß diese in der Größenordnung 5 MHz oder mehr liegen. Dem Gegenüber steht die im Vergleich zu den ladungsempfindlichen Verstärkern kleine Zeitkonstante, die eine erheblich geringere Totzeit nach einer Änderung der Röntgenenergie erlaubt.

7.2 Meßaufbau

Die EXAFS-Messungen sind am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) an der Beamline E4 des *HASYLAB* [HasE4] durchgeführt worden. Es wurde ausnahmslos mit Channeltrons gemessen. Kriterium für diese Entscheidung war die etwas geringere Oberflächensensitivität gegenüber der Strommessung. Damit sollte der Beitrag des unvermeidlichen Oberflächenoxids vermindert werden. Prinzipiell sind die nachgewiesenen Elektronen zwar die gleichen, wie bei der Strommessung. Ein Channeltron kann ein Ereignis aber nur einmal nachweisen. Das bedeutet, es gibt eine geringere Abhängigkeit von der Zahl der pro Primäreignis emittierten Sekundärelektronen. Möglicherweise ist dieser Unterschied nur gering, er konnte im vorliegenden Fall jedoch ohne Nachteile erzielt werden.

Die verwendeten Keramikchanneltrons haben eine unüblich hohe Maximalzählrate von etwa 10 MHz. Dies erlaubt es, pro Elektronenpaket im Speicherring²⁴ ein Ereignis nachzuweisen. Damit konnten in einer mit Strommessungen vergleichbaren Zeit, Ergebnisse von ähnlicher Genauigkeit erzielt werden. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Channeltrons keinen eigenen, meßtechnisch relevanten Untergrund erzeugen ($< 1/s$) und ausgesprochen unanfällig gegenüber meßtechnischen Instabilitäten sind.

Prinzipiell wäre es auch möglich, alle unter 7.1 aufgeführten Meßverfahren gleichzeitig anzuwenden; das würde aber einen erheblich aufwendigeren Meßaufbau erfordern. Außerdem sind für die integrale Strommessung andere Zeitfenster zur Datenaufnahme erforderlich, was mit der zur Verfügung stehenden Steuerungssoftware nicht gleichzeitig programmiert werden konnte.

²⁴ Die Synchrotronstrahlung ist aus technischen Gründen gepulst. Die Pulsfrequenz ergibt sich aus der Anzahl der im Speicherring umlaufenden Elektronen- bzw. Positronenpakete (Bunches) geteilt durch die Umlaufzeit. Sie betrug im vorliegenden Fall etwa 5 MHz.

7.2.1 Probenhalter

Die Anforderungen für die Channeltrons konnten mit dem vorhandenen Probenhalter nicht erfüllt werden. Dies lag zum einen an der zusätzlich erforderlichen Vakuum-Hochspannungsdurchführung, zum anderen ist für den Channeltronbetrieb ein Vakuum mit $\leq 10^{-6}$ mbar erforderlich, das mit dem bestehenden Halter kaum zu erreichen gewesen wäre.

Es wurde ein neuer Probenhalter konstruiert, der die erforderlichen Komponenten für zwei Channeltrons, sowie für eine gleichzeitige Strommessung aufweist. Zusätzlich kann an der Frontseite der Channeltrons eine Spannung relativ zur Probe angelegt werden. Auf die Möglichkeit des automatischen Probenwechsels wurde, wegen dem zusätzlichem Aufwand, verzichtet.

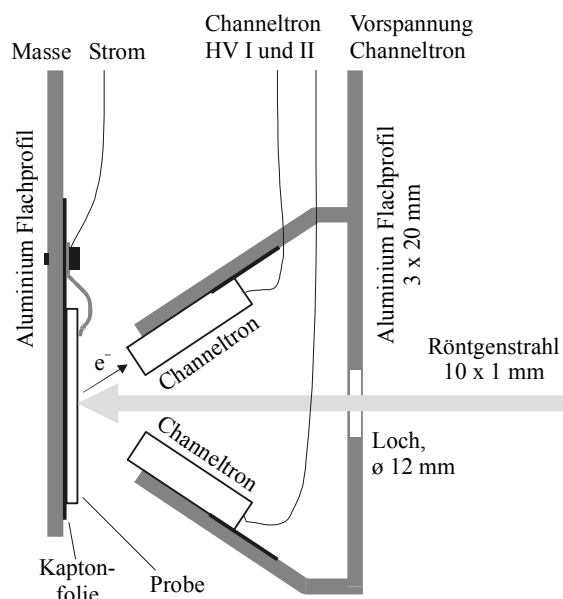


Abb. 7.1: EXAFS-Probenhalter, nicht maßstabsgetreu

7.2.2 Meßprozedur

An jeder untersuchten Probe sind mindestens je zwei Spektren an der K-Kante von Eisen (7113 eV) und von Scandium (4496 eV) mit den folgenden Meßbereichen aufgenommen worden:

Fe K-Kante

Energie [eV]	Intervall [eV]	Meßzeit / Punkt [s]	Bemerkung
6900 - 7080	5	1	
7080 - 7150	0,5	1,5	
7150 - 7900	0,5 - 2,3	1,5 - 6,9	Stützstellendichte und Meßzeit mit k gewichtet

Sc K-Kante

Energie [eV]	Intervall [eV]	Meßzeit / Punkt [s]	Bemerkung
4240 - 4460	5	1	
4460 - 4530	0,5	1,5	
4530 - 5200	0,5 - 2,3	1,5 - 6,9	Stützstellendichte und Meßzeit mit k gewichtet

7.3 Datenanalyse

Ziel der Auswertung ist es, aus den gemessenen EXAFS-Spektren die zugrundeliegenden Paarverteilungsfunktionen zu extrahieren. Das Verfahren ist im folgenden beschrieben.

7.3.1 Extraktion der normierten EXAFS-Amplitude

Die gemessenen Rohdaten wurden mit Hilfe des Programms *xafs* [Win97] normiert, in den k -Raum transformiert und der Untergrund abgezogen.

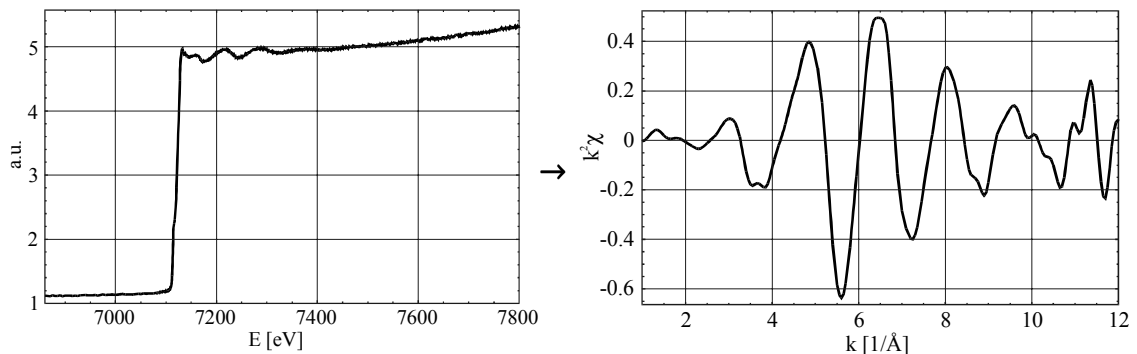


Abb. 7.2: EXAFS-Daten der Probe FeS22 (Fe K-Kante). Rohdaten (links), nach k -Transformation und Untergrundabzug (rechts).

- Zuerst wird der Untergrund im Vorkantenbereich bestimmt und von *allen* Datenpunkten abgezogen. Dabei wird ab der Absorptionskante linear extrapoliert. Eventuelle Fehler bei dieser Extrapolation beeinflussen das Endergebnis nicht.
- Als zweites wird die Lage der Absorptionskante, E_0 , durch eine Anpassung bestimmt. Diese erfolgt mit einer Fehlerfunktion für die Kante sowie Gaußfunktionen für eventuelle Vorkantenpeaks und weiße Linien²⁵. Die Daten ab E_0 können jetzt in den k -Raum transformiert werden.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} e(E_{x\text{-ray}} - E_0)} \quad \text{Gl. 7.1}$$

Ferner wird die Amplitude des EXAFS-Signals auf den Kantenhub normiert.

- Im letzten Verarbeitungsschritt wird der niederfrequente Untergrund entfernt. Niederfrequent bezieht sich auf den k -Raum und korrespondiert mit geringen, unphysikalischen Atomabständen. Anstelle des üblichen, kubischen Splinepolynoms mit im k -Raum äquidistanten Stützstellen, wurde der Untergrund durch digitale Filterung der Daten entfernt. Näheres unter Abschnitt 7.3.3.
- Der Nahkantenbereich (XANES) mit k -Werten kleiner 2 \AA^{-1} wird verworfen. Dieser Bereich wird von der bei der EXAFS-Auswertung zugrundeliegenden Theorie nicht erfaßt. Die darin enthaltenen Informationen sind von der elektronischen und nicht von der räumlichen Struktur geprägt.

²⁵ Weiße Linien (white lines) sind Anregungen in Zustände knapp unterhalb des Kontinuums. Sie sind z.B. bei Oxiden besonders ausgeprägt.

7.3.2 RMC-Simulation

Das eigentliche EXAFS-Signal läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\chi_i(k) = \sum_j \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho \cdot \gamma_{ij}(r, k) \cdot g_{ij}(r) dr \quad \text{Gl. 7.2}$$

$$\gamma_{ij}(k, r) = A_{ij}(k, r) \cdot \sin[2kr + \phi_{ij}(k, r)] \quad \text{Gl. 7.3}$$

$\chi_i(k)$	normierte EXAFS-Amplitude der Atomsorte i
i, j	Index der Atomsorte des Absorbers bzw. des Streuers
r	Entfernung vom Absorberatom
ρ	Anzahldichte der Probenatome
$\gamma_{ij}(r, k)$	EXAFS-Signal des Atompaars (Absorber i , Streuer j)
$g_{ij}(r)$	partielle Paarverteilungsfunktion für die Atomsorten i und j
$A_{ij}(k, r)$	Amplitudenfaktor für Absorber i , Streuer j (Theoriedaten)
$\phi_{ij}(k, r)$	Phasenfaktor für Absorber i , Streuer j (Theoriedaten)

Für amorphe Proben ist die Amplitude des normierten EXAFS-Signals klein. Das führt im allgemeinen zu einem ungünstigen Signal-Untergrund-Verhältnis. Um dennoch signifikante Ergebnisse zu erhalten, wurden die Daten über die sogenannte Reverse Monte-Carlo Methode (RMC) [Gre01] mit dem Programm *rmcxas* [Win00] analysiert. Dabei werden die Paarverteilungsfunktionen aus einer endlichen Atomkonfiguration bestimmt. Daraus wird gemäß Gl. 7.2 das EXAFS-Signal für alle (gemessenen) Absorberatomsorten berechnet. Die zugrundeliegende Atomkonfiguration wird über eine Monte-Carlo-Anpassung so variiert, daß die gemessenen Daten bestmöglich reproduziert werden. Die Spektren an der K-Kante von Eisen und Scandium werden dabei simultan mit einer gemeinsamen Konfiguration angepaßt. Die erforderlichen Amplituden- und Phasenfaktoren des Absorptionsvorgangs sind mit Hilfe des Programms *feff* [Zab95] iterativ aus der angepaßten Konfiguration berechnet worden.

Die RMC-Methode hat den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu einem gewöhnlichen EXAFS-Fit nur räumlich mögliche Sätze von Paarverteilungsfunktionen erlaubt. Das schränkt den Lösungsraum ein und reduziert letztlich das Rauschen. Die so gewonnene Atomkonfiguration stimmt mit der der Probe natürlich nur in den im EXAFS-Signal enthaltenen Eigenschaften überein. Das sind die Paarverteilungsfunktionen und damit die Koordination. Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeiten stimmt meist auch die strukturelle Nahordnung überein, obgleich das keine notwendige Bedingung ist.

Neben den Meßdaten sind außer der Dichte und der Stöchiometrie sowie der zugrundeliegenden Theorie des *feff*-Programms keine Informationen in die Auswertung eingeflossen. Weitere Details in Anhang E.2.

7.3.3 Erweiterte, optimierte Datenfilterung

Die Filterung der Daten ist in diesem Abschnitt nur qualitativ erläutert. Für Details sei auf den Anhang E.1 verwiesen.

Die durchgeführten Messungen bringen auch die für amorphe Substanzen (und Flüssigkeiten) geeignete RMC-Methode an ihre Grenzen. Das liegt wesentlich an dem ungünstigen Signal-Untergrund-Verhältnis der Meßdaten, das in der geringen Amplitude des normierten EXAFS-Signals wie auch in der begrenzten Statistik der SEXAFS-Messung seine Ursache hat.

Dieser Grenzbereich erfordert besondere Sorgfalt bei der Aufbereitung der Daten - allen voran bei der Untergrundsubtraktion. Das üblicherweise bei EXAFS-Auswertungen zu diesem Zweck verwendete Spline-Polynom ist im Bereich der Grenzfrequenz sensitiv auf die Phasenlage der Frequenzkomponenten des Untergrunds. Anders formuliert, die absolute Lage der Stützpunkte beeinflusst (neben ihrem Abstand) das Ergebnis. Ferner unterdrückt das Spline nur Periodizitäten mit einem ganzzahligen Vielfachen des doppelten Stützstellenabstandes vollständig.

Dieser Verarbeitungsschritt wurde daher durch eine bessere Filterung ersetzt. Dazu bedient man sich der Methodik der digitalen Signalverarbeitung.

7.3.3.1 Untergrund

Der Untergrund unterscheidet sich im charakteristischen Frequenzbereich vom Nutzsignal; er zeigt im Gegensatz zu den EXAFS-Interferenzen keine schnell variierende Energieabhängigkeit. Es ist daher naheliegend eine Hochpaßfilterung der normierten EXAFS-Amplitude durchzuführen.

In der Praxis eignet sich dafür ein *FIR-Filter*²⁶. Dieses kombiniert folgende Eigenschaften:

- *Nullphasen-Filter*

Das Filter führt zu keinerlei Phasenverschiebung, auch nicht in der Umgebung der Trennfrequenz. Das ist *absolut erforderlich*, da in der Phase signifikante Information über die an der Streuung beteiligten Atomsorten liegt.

- *Lokalität*

Da die Faltungsfunktion nur in einem endlichen Bereich von Null verschieden ist, tragen nur Meßpunkte bis zu einem gewissen Abstand zum Wert des gefilterten Meßpunkts bei. Die Diskontinuitäten an den Endpunkten des Spektrums, allen voran der Absorptionskante, machen die Lokalität absolut erforderlich.

- *definierter Übergangsfrequenzbereich* (Trennschärfe)

Außerhalb eines definierten Übergangsfrequenzbereichs besteht keine (signifikante) Frequenzabhängigkeit der Übertragungsfunktion. Unterhalb ist sie null, oberhalb eins. Die Breite dieses Übergangsbereichs ist reziprok mit der Lokalität gekoppelt.

7.3.3.2 Rauschen

Das den Messungen natürlich anhaftende statistische Rauschen kann deutlich abgeschwächt werden, wenn man im Zuge der Datenfilterung auch die *minimale Periodizität* begrenzt. Bei amorphen Proben enthält das EXAFS-Signal jenseits der übernächsten Nachbarn keinerlei Struktur mehr. Es können daher Frequenzen, die zu Atomabständen größer 10 Å gehören, ohne signifikanten Einfluß auf das Ergebnis entfernt werden. Die entsprechende Filterung kann zusammen mit der Untergrundfilterung in einem Arbeitsschritt erfolgen.

Da bei der RMC-Simulation derart große Atomabstände keine Berücksichtigung finden, ist der Nutzen dieser Tiefpaßfilterung theoretisch gering. Es ergibt sich allerdings ein *signifikant besseres Konvergenzverhalten* der RMC-Anpassung infolge der reduzierten Entropie der Daten.

²⁶ FIR = Finite Impulse Response. Das sind Faltungsintegrale mit einer (zeitlich) endlichen Antwort auf eine Sprungfunktion. Das ist äquivalent mit Filterfunktionen deren Amplitude ab einem bestimmten Abstand zum aktuellen Datenpunkt identisch null verschwindet.

7.3.4 Oberflächenoxid

Da SEXAFS eine oberflächensensitive Methode ist, muß das an Luft entstandene Oberflächenoxid mit berücksichtigt werden. Die Schichtdicke wurde mit Mößbauer-spektroskopie auf ca. 2 nm abgeschätzt (vgl. Kap. 3.2). Die effektive Eindringtiefe bei der Messung hängt von der Energie der erzeugten Elektronen ab. Im Fall der Eisenspektren ergeben sich ca. 50 nm. Der Wert ist wesentlich von den Augerelektronen mit etwa 4 keV bestimmt. Im Fall der Scandium-Spektren beträgt die Eindringtiefe wegen der geringeren Energien nur etwa 30 nm.

Dem wurde bei der RMC-Anpassung Rechnung getragen, indem eine dreiwertiges Mischoxid der Stöchiometrie $\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{1,5}$ angenommen wurde. Mößbauer-Messungen belegen diese Annahme zumindest für Eisen.

Für die Eisenspektren ergeben sich mit etwa 20 % Amplitudenanteil aus der Mischoxidphase die besten Anpassungen. Im Fall von Scandium sind es wegen der geringeren Eindringtiefe etwa 30 % Signalanteil. Da das verwendete Programm keine unterschiedlichen Phasenanteile für das Eisen- und das Scandiumspektrum erlaubt, wurde der Diskrepanz durch skalierte Amplituden in den Theoriedateien Rechnung getragen.

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Radiale Paarverteilungsfunktionen

Die in Abb. 7.3a-d gezeigten Paarverteilungsfunktionen, $g_{ij}(r)$, sind aus den mit der RMC-Anpassung gewonnenen Konfigurationen berechnet. Sie sind auf die statistische Häufigkeit der beteiligten Atomtypen normiert. Daraus ergibt sich die Bedingung (für amorphe Proben), daß sie für große Abstände den Wert eins annehmen müssen.

In der Legende sind die statistischen Fehler für die jeweilige Paarverteilungsfunktion angegeben. Ihre Größe korreliert im wesentlichen mit dem reziproken Anteil der betreffenden Atomsorten. Die Fehler wurden aus der Amplitude der hochfrequenten Anteile in der Fourier-Transformierten der Paarverteilungsfunktion ab 5 Å abgeschätzt.

Zur besseren Visualisierung des Einflusses der Scandiumkonzentration sind die radialen Paarverteilungsfunktionen in Abb. 7.4 nach Atomsorten gruppiert.

Außer den hier dargestellten Ergebnissen sind noch zwei weitere Proben bei 44,7 bzw. 66,7 at% Sc untersucht worden. Die Resultate reihen sich nahtlos in die hier gezeigten Ergebnisse ein (siehe Anhang E.2.3).

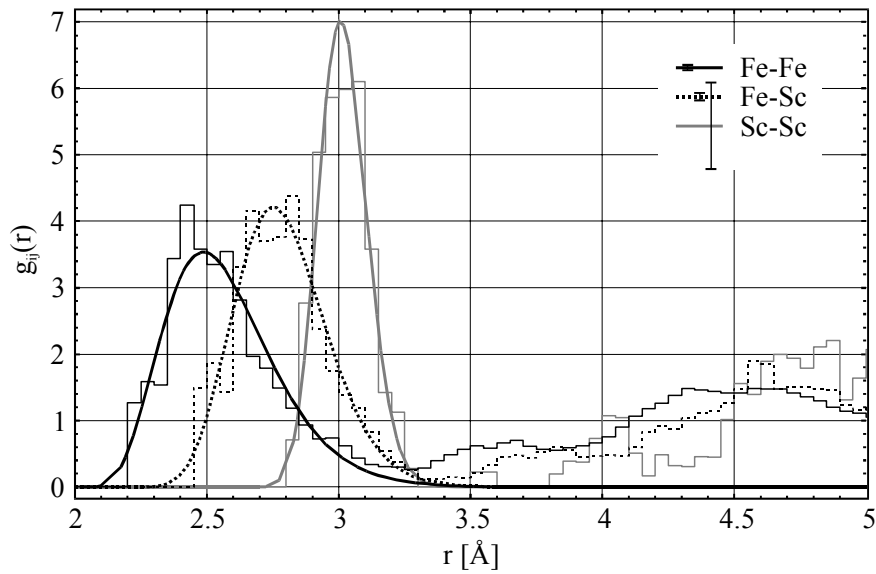


Abb. 7.3a:
Radiale Paarver-
teilungsfunktio-
nen der Probe
FeS₂, 8,5 at% Sc
aus
RMC-Anpassung

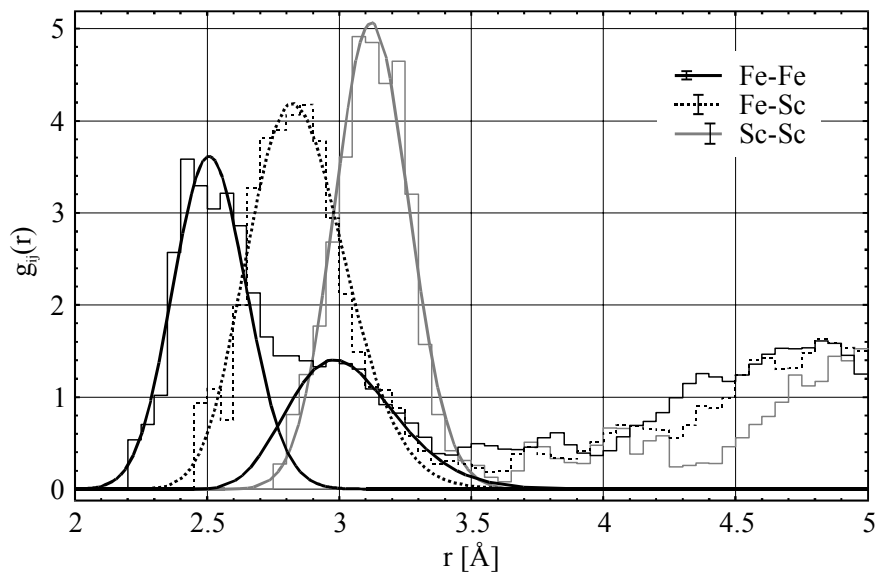


Abb. 7.3b:
Radiale Paarver-
teilungsfunktio-
nen der Probe
FeS₂,
21,4 at% Sc aus
RMC-Anpassung

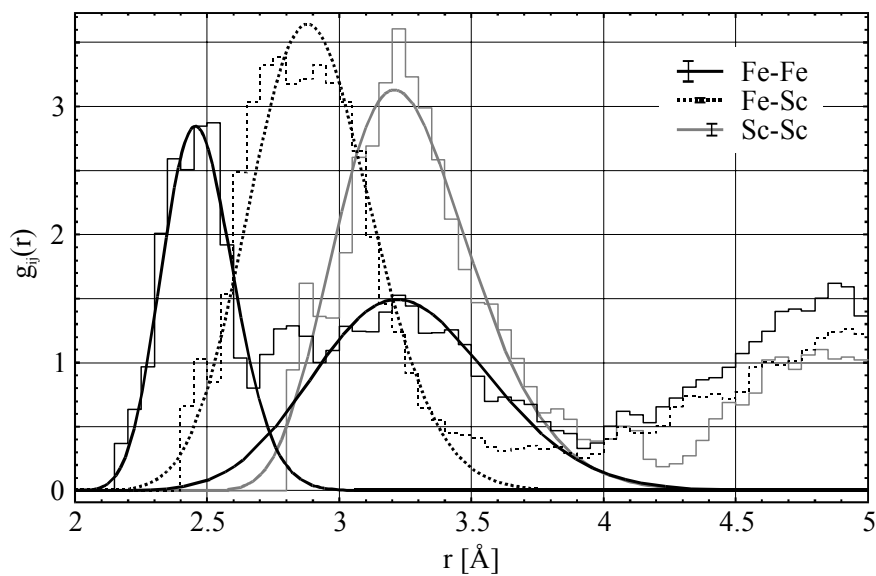


Abb. 7.3c:
Radiale Paarver-
teilungsfunktio-
nen der Probe
FeS₁₈,
47,2 at% Sc aus
RMC-Anpassung

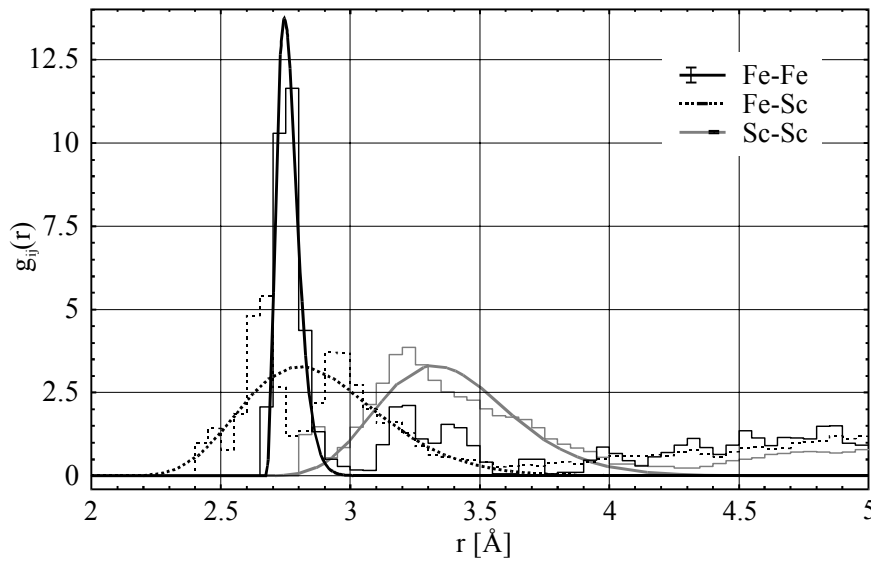


Abb. 7.3d:
Radiale Paarver-
teilungsfunktion-
en der Probe
FeS27a,
78,3 at% Sc aus
RMC-Anpassung

Neben den Histogrammen der Paarverteilung enthalten die Abbildungen noch die Ergebnisse der Momentenanalyse für die nächsten Nachbarn bis zum dritten Moment (dicke Linien). Bis zu dieser Ordnung ist eine analytische Darstellung möglich (Gl. 7.4). Für die Eisen-Eisen-Paarverteilung wurde eine bimodale Verteilung berücksichtigt.

$$g(r) = \frac{2}{s|b|\Gamma(\frac{4}{b^2})} \cdot \left(\frac{4}{b^2} + \frac{2d}{sb} \right)^{\frac{4}{b^2}-1} \cdot e^{-\left(\frac{4}{b^2} - \frac{2d}{sb} \right)} \quad \text{Gl. 7.4}$$

$$s = \sqrt{p_2}$$

$$b = \frac{p_3}{p_2^{2/3}}$$

$$d = r - R$$

R 1. Moment (Schwerpunkt)

p_2 2. Moment (Breite)

p_3 3. Moment (Asymmetrie)

r Abstand

$\Gamma(\dots)$ Gamma-Funktion

Die vorgefundenen breiten und asymmetrischen Verteilungen sind typisch für amorphe Substanzen. Die häufigsten Atomabstände der jeweils dominierenden Atomspezies entsprechen weitgehend denen der kristallinen Elemente.

α -Eisen (bcc)	2,48 Å
γ -Eisen (fcc)	2,50 Å
Scandium (hcp)	3,25 Å

Die Ergebnisse der Momentenanalyse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Paarverteilung		Parameter			
Probe	Atomtypen	R_{mode}	R_{mean}	p_2	p_3
FeS2, 8,5 at% Sc	Fe-Fe	2,49	2,57	4,58E-02	7,58E-03
	Fe-Sc	2,75	2,79	3,12E-02	2,46E-03
	Sc-Sc	3,01	3,02	8,50E-03	2,03E-04
FeS22, 21,4 at% Sc	Fe-Fe	2,51	2,51	1,91E-02	2,02E-04
	Fe-Fe (2)	2,98	3,03	4,25E-02	4,40E-03
	Fe-Sc	2,82	2,85	3,45E-02	2,12E-03
	Sc-Sc	3,12	3,13	2,00E-02	1,91E-04
FeS18, 47,2 at% Sc	Fe-Fe	2,46	2,47	1,84E-02	6,71E-04
	Fe-Fe (2)	3,22	3,26	1,11E-01	9,01E-03
	Fe-Sc	2,88	2,90	5,41E-02	2,73E-03
	Sc-Sc	3,21	3,28	7,00E-02	9,79E-03
FeS27a, 78,3 at% Sc	Fe-Fe	2,74	2,76	1,91E-03	7,53E-05
	Fe-Sc	2,80	2,88	7,29E-02	1,12E-02
	Sc-Sc	3,32	3,39	6,69E-02	9,08E-03

R_{mode} häufigster Atomabstand
 R_{mean} Schwerpunkt
 p_2 zweites Moment (Breite)
 p_3 drittes Moment (Asymmetrie)

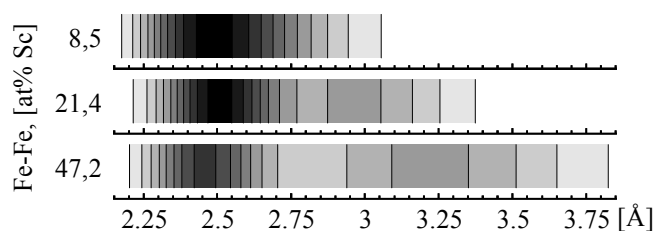


Abb. 7.4a:
Visualisierung der partiellen
Fe-Fe Paarverteilung in
Abhängigkeit der
Scandiumkonzentration

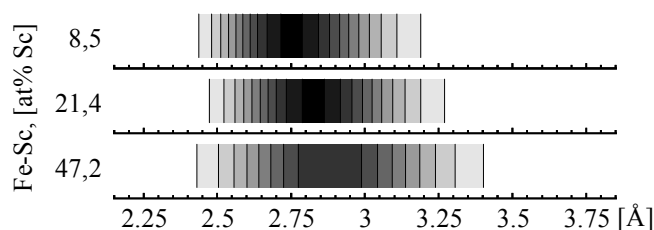


Abb. 7.4b:
Visualisierung der partiellen
Fe-Sc Paarverteilung in
Abhängigkeit der
Scandiumkonzentration

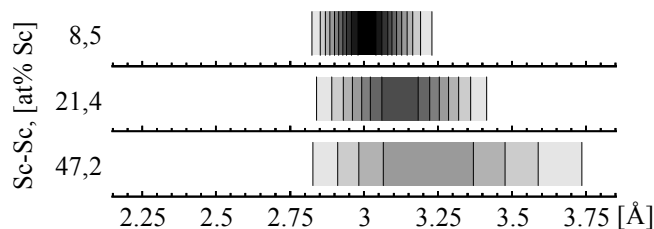


Abb. 7.4c:
Visualisierung der partiellen
Sc-Sc Paarverteilung in
Abhängigkeit der
Scandiumkonzentration

7.4.1.1 Eisen-Eisen-Paarverteilung

Aus der Sicht des Magnetismus ist die breite Verteilung der Fe-Fe Abstände von Interesse. Dieser Abstand entscheidet über Vorzeichen und Stärke der direkten Austauschkopplung benachbarter Eisenatome (vgl. Abb. 8.2). Die aus der Verteilung resultierende konkurrierende Wechselwirkung schafft eine wesentliche Voraussetzung für die Bildung eines Spinglases.

Mit steigenden Scandiumanteil bekommt die Eisen-Eisen-Paarverteilung zunächst eine Schulter und schließlich einen *zweiten charakteristischen Abstand*, der bei 50 at% Scandium dem Sc-Sc Abstand entspricht (Abb. 7.4a-c). Dieser gehört zu Eisenatomen in scandiumreicher Umgebung (siehe Kap. 7.4.3).

Die sehr schmale Verteilung um 2,76 Å bei 78,3 at% Sc (Abb. 7.3d) ist für amorphe Proben ungewöhnlich. Dafür kommen folgende Ursachen in Betracht:

- *Kristalline Ausscheidungen*

Die Schärfe der Verteilung wäre charakteristisch für kristalline Anteile in der Probe. Dagegen spricht aber, daß erstens die Sc-Sc-Paarverteilung keinerlei Anzeichen von Kristallinität zeigt (es kommen also nur Eisenkristallite in Frage); zweitens liefert keine andere Meßmethode (Mößbauerspektroskopie, Röntgendiffraktometrie) Anzeichen für kristalline Anteile. Dabei muß berücksichtigt werden, daß ein Großteil des Eisens in kristalliner Form vorliegen müßte, um eine derartige Paarverteilung zu erklären.

- *Meßfehler*

Ein Meßfehler ist praktisch auszuschließen, weil ein nahezu identisches Ergebnis an der Probe FeS19, 66,7 at% Sc vorliegt, siehe Anhang E.2.3. Ferner liegen zwischen den beiden Messungen etwa 6 Monate sowie leichte Verbesserungen an der Apparatur.

- *Korrelationen bei der RMC-Anpassung*

Eine andere mögliche Ursache wären Mehrdeutigkeiten bei der RMC-Anpassung. Die Streuung an unterschiedlichen Atomsorten identifiziert sich im EXAFS-Signal durch verschiedene Amplituden und Phasenverschiebungen (Gl. 7.3). Eisen und Scandium sind sich in dieser Hinsicht ähnlich; normalerweise ist eine Trennung aber möglich. In Einzelfällen kann es aber bei bestimmten Zusammensetzungen und in einem begrenzten Abstandsbereich zu zufälligen Korrelationen kommen. Im Hinblick auf die mit sinkendem Eisenanteil schlechter werdende Statistik der Eisenspektren, ist eine solche Korrelation hier denkbar. Dafür spricht unter anderem, daß exakt beim Maximum der Fe-Fe-Paarverteilung die Fe-Sc-Paarverteilung ein Minimum aufweist.

Evident bleibt, daß bei Proben ab 66 at% Sc der Eisen-Eisen-Abstand von etwa 2,5 Å zumindest stark unterdrückt ist. Die entsprechenden Frequenzen sind auch in der phasenkorrigierten Fourier-Transformierten der Eisenspektren nicht nachweisbar.

7.4.1.2 Scandium-Scandium-Paarverteilung

Die Sc-Sc-Atomabstände liegen bei den scandiumreichen Proben in der gleichen Größenordnung, wie bei kristallinem Scandium (3,25 Å). In eisenreicher Umgebung unterhalb von 47,2 at% Scandium sinkt der häufigste Sc-Sc-Abstand stetig bis auf 3,02 Å bei 8,5 at% Sc (Abb. 7.4c). Dies ist eine unmittelbare Folge der Eisenumgebung mit deutlich kleineren Atomabständen.

7.4.1.3 Eisen-Scandium-Paarverteilung

Der Eisen-Scandium-Abstand liegt ausnahmslos nahezu in der Mitte des häufigsten Fe-Fe- und des häufigsten Sc-Sc-Abstandes. Dabei haben eventuelle zusätzliche, größere Fe-Fe-Abstände keine Auswirkung. Die Verteilung ist etwas breiter als die der anderen partiellen Paarverteilungsfunktionen.

7.4.2 Koordinationszahlen

Ein weiteres Ergebnis der EXAFS-Analyse sind die mittleren Koordinationszahlen. Sie ergeben sich durch Integration der Paarverteilungsfunktionen.

$$N_{ij} = \rho_i \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot g_{ij}(r) dr \quad \text{Gl. 7.5}$$

N_{ij} partielle Koordinationszahl, Anzahl der j -Nachbarn von i

ρ_i partielle Dichte der Atomsorte i [$\text{at}/\text{\AA}^3$]

$g_{ij}(r)$ partielle Paarverteilungsfunktion für die Atomsorten i und j

Die Genauigkeit der auf diese Weise bestimmten Koordinationszahlen ist durch Unsicherheit der Dichtemessung ($\pm 10\%$) sowie die Erkennbarkeit der nächsten Nachbarn in den Paarverteilungsfunktionen begrenzt. Die statistischen Fehler der endlichen Konfiguration spielen bei der Integration keine signifikante Rolle. Anstelle der direkten Integration von $g_{ij}(r)$ sind die Ergebnisse der Momentenanalyse integriert worden. Das erlaubt bei der amorphen Struktur eine bessere Trennung der nächsten Nachbarn.

Name	Probe	Koordinationszahl, N_{ij}			
	Sc-Anteil	Fe-Fe	Fe-Sc	Sc-Fe	Sc-Sc
FeS2	8,5 at%	10,87	1,20	12,81	1,24
FeS22	21,4 at%	9,51	2,81	10,19	3,13
FeS18	47,2 at%	6,54	5,58	6,25	6,67
FeS27a	78,3 at%	- *	7,38 *	2,05 *	9,58

* Die Parameter konnten nicht sinnvoll bestimmt werden bzw. sind ungenau, da die Anpassung starke Korrelationen aufweist.

Die Zahl der nächsten Nachbarn von Eisen bei 8,5 at% Sc ist im Mittel 12. Das läßt auf eine fcc-ähnliche Nahordnung schließen und erklärt die hohe Dichte der eisenreichen Proben im Vergleich zu α -Eisen (vgl. Kap. 3.6). Im Zusammenhang mit amorphen Proben spricht man auch von einer *rcp-Struktur* (random close packing).

Für Scandium in der Probe FeS27a gilt mit im Mittel 11,6 nächsten Nachbarn ähnliches. Betrachtet man hingegen die Umgebung von Scandium in den Proben FeS2 bzw. FeS22 so ergeben sich mit 14 bzw. 13,3 Nachbarn deutlich höhere Zahlen. Die Erklärung liegt in den stark unterschiedlichen Atomradien von Eisen und Scandium. Ein Eisenatom in der Umgebung von Scandium benötigt im Mittel rund 21 % weniger Raumwinkel als eine Scandiumatom.

7.4.3 Clusterbildung, Anticlusterbildung

Ein Vergleich der partiellen Koordinationszahlen mit den statistisch zu erwartenden Werten erlaubt ferner eine Aussage über Cluster- oder Anticlusterbildungseffekte. Bei einer rein statistischen Verteilung sollte in erster Näherung gelten²⁷:

$$\frac{N_{Fe-Fe}}{N_{Fe-Sc}} \approx \frac{c_{Fe}}{c_{Sc}} \cdot \frac{r_{Fe}}{r_{Sc}} \quad \text{und} \quad \text{Gl. 7.6a}$$

$$\frac{N_{Sc-Fe}}{N_{Sc-Sc}} \approx \frac{c_{Fe}}{c_{Sc}} \cdot \frac{r_{Fe}}{r_{Sc}} \quad \text{Gl. 7.6b}$$

N_{X-Y} partielle Koordinationszahl, Anzahl der Y-Nachbarn von X
 c_{Fe}, c_{Sc} Konzentration von Eisen bzw. Scandium
 r_{Fe}, r_{Sc} Atomradien von Eisen bzw. Scandium

Eine Clusterbildung äußert sich in einer Häufung der Nachbarschaft gleicher Atome auf Kosten der gemischten Paare, Anticlusterbildung umgekehrt. Man kann zwar Gl. 7.6 zusammenfassen und nur N_{Fe-Fe} / N_{Sc-Sc} mit der Zusammensetzung ins Verhältnis setzen; dadurch wird aber die Signifikanz des Ergebnisses begrenzt, da der Fehler der Koordinationszahl der selteneren Atomsorte in etwa quadratisch mit dem Kehrwert ihres Anteils wächst. Bei dem oben beschriebenen Vergleich kann man sich hingegen auf die Koordination der häufigeren Atomspesies beschränken (schwarze Zahlen).

Probe	$\frac{N_{Fe-Fe}}{N_{Fe-Sc}}$	$\frac{N_{Sc-Fe}}{N_{Sc-Sc}}$	$\frac{c_{Fe}}{c_{Sc}} \cdot \frac{r_{Fe}}{r_{Sc}}$	Abweichung
FeS2, 8,5 at% Sc	9,05	10,7	8,28(22)	+9 %
FeS22, 21,4 at% Sc	3,38	3,26	2,83(4)	+19 %
FeS18, 47,2 at% Sc	1,17	0,94	0,86(1)	+9 %
FeS27a, 78,3 at% Sc	-	0,218	0,213(3)	+2 %

In der obigen Tabelle sind die Verhältnisse für die gemessenen Proben zusammengefaßt. Besonders im Bereich 22 at% Scandium liegen die experimentellen Werte signifikant über den statistisch erwarteten Werten. Dies ist gleichbedeutend mit einer Tendenz zur *Agglomeration* oder der Herausbildung *bevorzugter Fe-Sc-Konfigurationen*. Die Existenz des zweiten Eisen-Eisen-Abstandes (Abb. 7.4a) weist auf eine spezielle Konfiguration hin, die erst durch die Anwesenheit von Scandium stabilisiert wird. Diese Vorstellung ist konsistent mit den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie (Kap. 3.2.1.2).

²⁷ Für Radienverhältnisse nahe eins ist die Näherung akzeptabel. Im vorliegenden Fall ($r_{Fe}/r_{Sc} = 0,77$) bringt der Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen [Cao00] eine Abweichung von bis zu 3 %

8 Zusammenfassende Interpretation

In diesem Kapitel werden die im magnetischen Phasendiagramm von amorphem Eisen-Scandium vorgefundenen Phänomene unter Berücksichtigung aller verwendeten Meßmethoden zusammengefaßt. Das Phasendiagramm ist dazu qualitativ in verschiedene Bereiche unterteilt worden (römische Zahlen in Abb. 8.1).

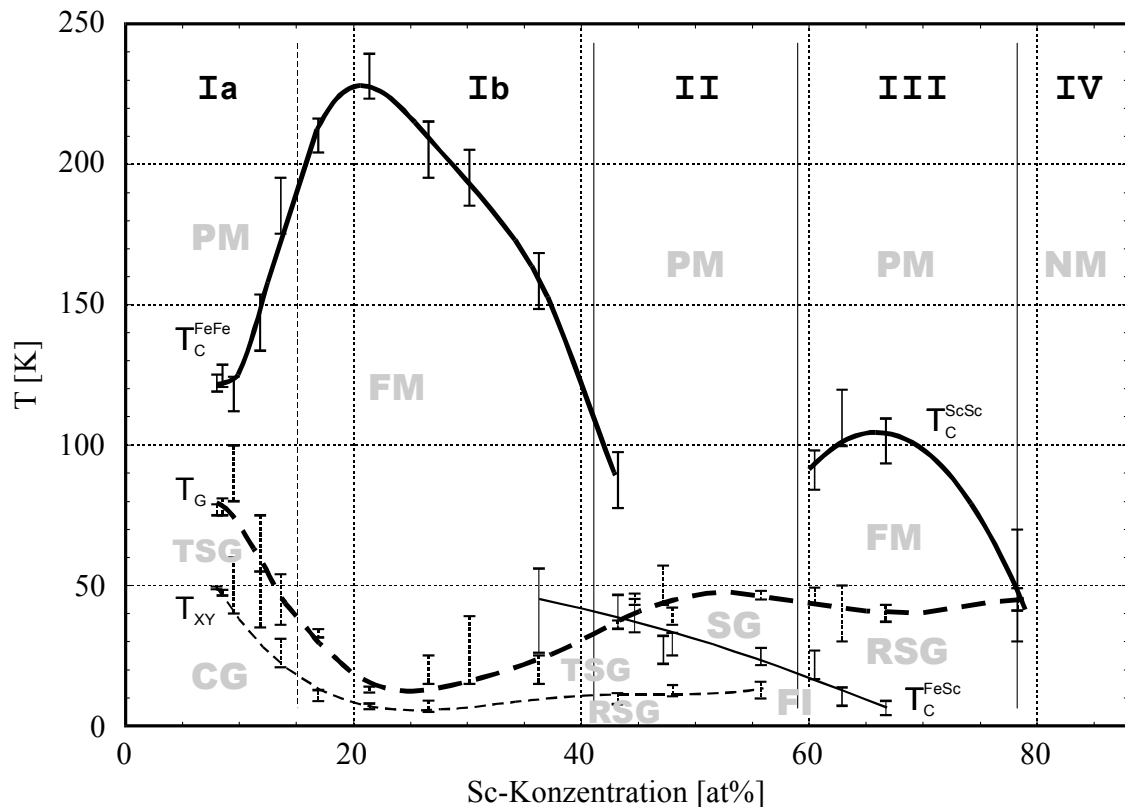


Abb. 8.1: Magnetisches Phasendiagramm von amorphem $\text{Fe}_{100-x}\text{Sc}_x$ aus Magnetometriemessungen bei einem externen Feld von 100 Oe

FM = ferromagnetisch, SG = Spinglas, CG = Clusterglas, RSG = reentrant Spinglas, TSG = transversales Spinglas, FI = ferrimagnetisch, PM = paramagnetisch, NM = nichtmagnetisch, T_C = Curie-Temperatur, T_G = Spinglastemperatur, T_{XY} = transversale Spinglastemperatur

8.1 Übersicht

Das untersuchte amorphe Eisen-Scandium-System wird magnetisch bestimmt durch die direkte Austauschwechselwirkung zwischen

- Eisen und Eisen (Kap. 8.2.1),
- Scandium und Scandium (Kap. 8.2.3) sowie
- Eisen und Scandium (Kap. 8.2.2). Dieser Fall führt unter anderem zu einem Fe-Sc-Fe Superaustausch zwischen übernächsten Eisenatomen.

Eine Besonderheit dieses Systems ist ein *scharfer magnetischer Übergang*, T_{XY} , mit einer charakteristischen $-\log H$ Feldabhängigkeit (Abb. 4.9). Für das Zustandekommen einer derart scharf definierten Übergangstemperatur muß es sich um ein *rückgekoppeltes System* handeln - analog zum ferromagnetischen Übergang (Kap. 8.3.4).

Die magnetischen Eigenschaften zeigen, daß die Proben aus *Clustern* mit verschiedenen lokalen magnetischen Konfigurationen bestehen (Kap. 8.3.1).

8.2 Austauschkopplung

8.2.1 Eisen-Eisen-Austauschkopplung

Die wichtigste Austauschwechselwirkung in eisenreichen Proben ist die *direkte Austauschkopplung benachbarter Eisenatome*. Hier verhält sich die Eisen-Scandium-Legierung ähnlich wie andere Eisen-Übergangsmetall-Systeme aus der Literatur [Coe81, Gha88]. Das Vorzeichen der Kopplung hängt vom Abstand der Eisenatome in Einheiten der d-Elektronen-Ausdehnung ab. Wie in Abb. 8.2 zu erkennen, führen kleine Abstände zu antiferromagnetischer Kopplung. Dieser Fall ist zu einem gewissen Volumenanteil in eisenreichen, amorphen Strukturen wie Eisen-Scandium zu finden. Das führt zu *Spinfrustration*, der Voraussetzung für die Bildung eines Spinglases.

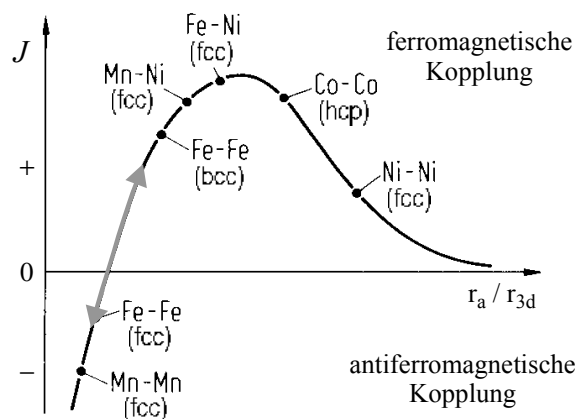


Abb. 8.2:
Bethe-Slater-Kurve, Abhängigkeit der direkten, magnetischen Austauschkopplung, J , zwischen benachbarten Atomen vom Überlapp der 3d-Zustände [Cul72 S.134]
 r_a = Atomradius
 r_{3d} = Ausdehnung der 3d-Zustände

Die häufigsten Fe-Fe Atomabstände haben im Bereich I nahezu die gleiche Größe, wie die in kristallinem Eisen (EXAFS, Kap. 7.4.1). Durch die γ -Eisen-ähnliche Nahordnung und die damit verbundene hohe Dichte rückt man in den Bereich der antiferromagnetischen Austauschkopplung (Abb. 8.3). Die Extrapolation der Dichte der Proben zu reinem, amorphem Eisen liefert mit $7,98 \text{ g/cm}^3$ einen Wigner-Seitz-Radius von $1,405 \text{ \AA}$ (entspricht $2,66 \text{ a.u.}$ in Abb. 8.3).

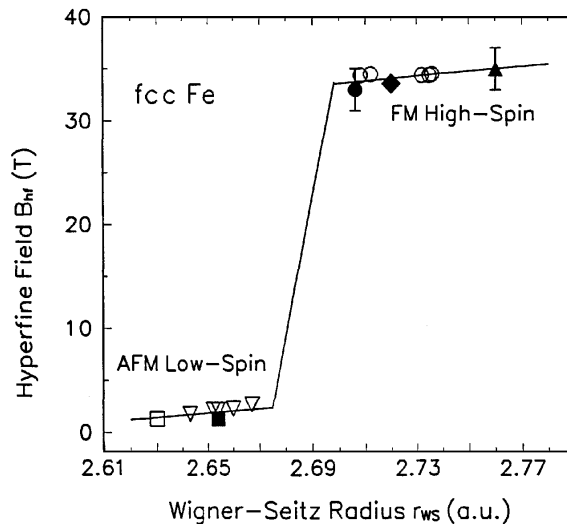


Abb. 8.3:
Dichteabhängiger Übergang von einem Low-Spin-Zustand mit antiferromagnetischer Kopplung zu einem High-Spin-Zustand mit ferromagnetischer Kopplung bei γ -Eisen [Shi99]
 $r_{ws}(\text{Cu}) = 2,67 \text{ a.u.} = 1,41 \text{ \AA}$

In Anwesenheit von Scandium verringert sich die Dichte der 3d-Elektronen. Es ist davon auszugehen, daß dadurch, ähnlich wie bei einer verringerten Probendichte, zunächst die ferromagnetische Ordnung begünstigt wird. Das wird experimentell bestätigt durch eine steigende Curie-Temperatur, eine sinkende Spinglastemperatur (Abb. 8.1) und eine immer leichter zu erreichende magnetische Sättigung (Abb. 4.16) bis hin zu 22 at% Scandium.

8.2.2 Eisen-Scandium-Austauschkopplung

Ab-initio-Rechnungen sagen für Scandium in Eisen ein dem Eisen entgegengesetztes lokales magnetisches Moment voraus [Ded91]. Diese antiferromagnetische Kopplung führt zur *Stabilisierung des Ferromagnetismus* im Bereich Ib durch einen *Fe-Sc-Fe Superaustausch*. Im Gegensatz zu der antiferromagnetischen Eisen-Eisen-Kopplung kann diese allein nicht unmittelbar zu Spinfrustration führen, da damit alleine keine frustrierten Kopplungskonstellationen möglich sind (vgl. Abb. 2.4).

Darüber hinaus führt die antiferromagnetische Eisen-Scandium-Kopplung im Bereich II rund um 50 at% Scandium zur Bildung eines *Ferrimagneten*. Dessen Anteile sind die entgegengesetzten magnetischen Momente von Eisen und Scandium. Bei 48 at% Scandium kompensieren sich die Momente in etwa. Die Probe verhält sich bei Magnetometrie-messungen wie ein Antiferromagnet (Abb. 4.5).

Notwendige Voraussetzung ist: *Scandium trägt ein magnetisches Moment*. Das wird durch Mößbauermessungen indirekt bestätigt. Danach liegt Eisen in einem *Low-Spin-Zustand* mit einem magnetischen Moment von maximal $0,5 \mu_B$ vor (vgl. Kap. 6.4.4). Das ist mit der Hochfeldmagnetisierung der Proben im Bereich III unter Berücksichtigung des Eisenanteils unverträglich (Abb. 4.17).

8.2.3 Ferromagnetische Kopplung zwischen Scandiumnachbarn

Im Bereich III bei Scandiumkonzentrationen über 60 at% zeigen die Magnetometrie-messungen erneut eine ferromagnetische Konfiguration. Die im Vergleich zum Ferrimagneten (bei geringerem Scandiumanteil) deutlich höhere Curie-Temperatur beweist, daß dieses Verhalten nicht allein durch die Eisen-Scandium-Kopplung erklärt werden kann. *Vielmehr koppeln benachbarte Scandiumatome ferromagnetisch*.

Die Sc-Sc-Kopplung ist nicht ausschließlich ferromagnetisch; anders ist das nach wie vor auftretende reentrant Spinglas mit Übergangstemperaturen um 40 Kelvin nicht zu erklären. Es dürfte sich analog zu den eisenreichen Proben um eine Verteilung der Austauschkopplung mit teilweise negativem Vorzeichen handeln.

Den entscheidenden Ausschlag für das Moment von Scandium und damit die ferromagnetische Kopplung geben die vom Eisen zur Verfügung gestellten Elektronen. Der Ladungstransfer beträgt etwa eine halbe Elementarladung pro Eisenatom, wie aus der Messung der Isomerieverschiebung (Abb. 3.1) abgeschätzt werden kann [Sta02]. Wird die Scandiumkonzentration über etwa 80 at% erhöht, reicht das nicht mehr aus, um den Magnetismus von Scandium aufrechtzuerhalten (Abb. D.10).

8.3 Magnetische und strukturelle Konfigurationen

8.3.1 Magnetische Cluster

Die bezogen auf die Spinglastemperatur geringen Felder, die zur Überwindung des Spinglaszustands bei Proben im *Bereich Ia* des Phasendiagramms (Abb. 8.1) erforderlich sind, in Kombination mit der Magnetisierungskurve (Abb. 4.13a) zeigen, daß es sich um ein *Clusterglas* handeln muß. Die ferromagnetischen Cluster haben eine Größenordnung von etwa 10^3 Atomen (Kap. 5.5.4) und stellen den leicht magnetisierbaren Volumenanteil der Proben dar. Die übrigen, stark frustrierten Regionen mit erheblichem Anteil von antiferromagnetischer Kopplung können dagegen auch bei Feldern von 6 Tesla nicht gesättigt werden.

Da die ferromagnetischen Cluster nahtlos in die vorwiegend antiferromagnetisch gekoppelten Spinglasregionen übergehen, haben sie eine starke Kopplung an und über diese. Superparamagnetische Cluster sind daher auszuschließen. Die Kopplung über die Spinglasregionen hinweg hängt jedoch von der aktuellen Spinkonfiguration in den frustrierten Regionen ab. Dadurch kommt es zur *Frustration der Cluster*.

Mit steigendem Scandiumanteil wachsen die ferromagnetischen Cluster. Dadurch verringert sich die Koerzitivfeldstärke im ferromagnetischen Zustand bis unter die Nachweisgrenze des verwendeten Magnetometers (< 3 Oe). Ferner können die Proben über 20 at% Scandium bei Feldern von 1 Tesla gesättigt werden (Kap. 4.4.3.1).

Die erwiesene Koexistenz verschiedener magnetischer Ordnungen beim Übergang von Bereich I zu II und von Bereich II zu III zeigen, daß es auch bei anderen Zusammensetzungen *Cluster mit verschiedenen magnetischen Eigenschaften* gibt (siehe z.B. Kap. 5.5.3).

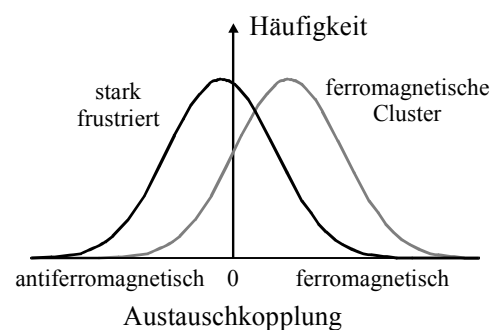


Abb. 8.4: Schematische Darstellung der effektiven Eisen-Eisen-Austauschkopplung in verschiedenen Regionen einer Probe im Bereich I

8.3.2 Strukturelle Konfigurationen

Scandium neigt dazu sich in der Probe inhomogen zu verteilen (EXAFS, Kap. 7.4.3). Das führt zu lokalen Fluktuationen der Zusammensetzung. Diese bilden die Grundlage für die Cluster mit unterschiedlichen magnetischen Ordnungen.

Die Quadrupolaufspaltung (Abb. 3.2) zeigt bei Zusammensetzungen um etwa 25 at% Scandium eine unerwartet hohe Symmetrie der lokalen Umgebung von Eisen. Dies gilt insbesondere im Kontext der Agglomeration. Eine Erklärung ist, daß bei dieser Zusammensetzung Regionen mit vorwiegend Eisen und andere Regionen mit vorwiegend Eisen-Scandium-Nachbarn existieren. In beiden Fällen ergibt sich eine hohe Symmetrie. Das Phasendiagramm (Abb. A.1, Anhang) läßt die Annahme einer *Fe₂Sc-ähnlichen Nahordnung* plausibel erscheinen. Das erklärt auch die systematischen Abweichungen bei der Anpassung der Mößbauerspektren, die bei Zusammensetzungen von 12 at% bis 36 at% Scandium auftreten (Abb. B.1, S. 92), denn eine bimodale Verteilung der Hyperfeinparameter wurde bei der Anpassung nicht berücksichtigt.

Die unterschiedlichen Regionen bilden, begünstigt durch den in 8.2.2 genannten Fe-Sc-Fe Superaustausch, die Grundlage für die ferromagnetischen Cluster, im Bereich I des magnetischen Phasendiagramms.

8.3.3 Magnetische Korrelationslängen

Analog zu anderen magnetischen Phasen hat auch ein Spinglas eine charakteristische *Korrelationslänge*. Diese ist bei der Spinglastemperatur stark erhöht [Gun92]. Die Korrelationslänge definiert die Längenskala auf der sich die ständigen Konfigurationsänderungen abspielen. Aus der $\log t$ -Abhängigkeit der Sprungantwort der Magnetisierung folgt, daß diese Korrelationslänge unterhalb der Spinglastemperatur *klein gegenüber den Dimensionen der Probe* ist (Kap. 4.4.2).

Die Korrelationslänge des ferromagnetischen Übergangs wird durch die lokalen Inhomogenitäten der Proben begrenzt. Das führt zu einer *Verteilung der Curie-Temperaturen* in der Probe. Magnetowiderstandsmessungen zeigen bis zu 50 K oberhalb der mit Magnetometrie bestimmten Curie-Temperatur noch AMR-Effekt (Abb. 5.9).

8.3.4 Transversales Spinglas

Der Übergang vom Spinglas zum transversalen Spinglas ist bei Proben unterhalb 14 at% Scandium besonders scharf ausgeprägt. Dafür kommt, wie eingangs erwähnt, nur ein stark rückgekoppeltes System in Frage. Zudem ist eine *divergente Korrelationslänge* des zu diesem Übergang gehörenden Ordnungsparameters erforderlich. Anders ist nicht zu erklären, daß der Übergang nicht von den lokalen Inhomogenitäten der Proben beeinflusst wird. Letzteres hätte zur Folge, daß alle verwendeten Meßmethoden einen "weichen" mittleren Übergang sehen müßten, wie es auch bei den anderen Übergängen, u.a. bei der Curie-Temperatur, der Fall ist.

Anzeichen für einen scharfen Übergang zum transversalen Spinglas gibt es bereits in älteren Publikationen, z.B. bei Messungen an Fe_{0,57}Y_{0,43} [Coe81, Fig.1]. Allerdings sind diese, allen voran wegen der wesentlich geringeren Stützstellendichte, nicht eindeutig.

Über die Ursache dieses einzigen delokalisierten Ordnungsparameters kann derzeit nur spekuliert werden. Fest steht nur, daß er existiert und daß er seinen Ursprung in der *elektronischen Konfiguration* der Proben hat.

8.3.5 Supraleitung

Bei einem Scandiumanteil von 78 at% und mehr werden Teile der Probe unterhalb etwa 10 Kelvin supraleitend (vgl. Kap. 4.4.4). Das betrifft zwei unterschiedliche Proben, die zu unterschiedlichen Zeiten gemessen wurden. Apparative Probleme sind auszuschließen. Dafür spricht neben der Reproduzierbarkeit das Ausbleiben vergleichbarer Effekte bei der Messung eines unbeschichteten Substrats.

Der Übergang betrifft nicht die Probe als Ganzes, da lokale Fluktuationen der Struktur und der Scandiumkonzentration zu Regionen mit stark unterschiedlichem Verhalten führen. Die Größe und Häufigkeit dieser Regionen kann mit den durchgeführten Meßmethoden nicht verlässlich quantifiziert werden. Evident ist, daß ihr Volumenanteil mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt. Bei hinreichend niedriger Temperatur ist ein Typ II Supraleiter zu erwarten.

In einem ähnlichen metallischen Glas, $\text{Fe}_x\text{Zr}_{1-x}$ ($0,18 \leq x \leq 0,28$), ist die Typ-II Supraleitung experimentell nachgewiesen [Alt83]. Die Sprungtemperatur dieser Legierung liegt bei bis zu 4,2 K; die obere kritische Feldstärke, H_{C2} , steigt unterhalb der Sprungtemperatur mit etwa 35 kOe/K.

9 Ausblick

9.1 Inhaltlicher Ausblick

Temperaturabhängigkeit des Spinglasübergangs

Der logarithmische Zusammenhang der Spinglastemperatur mit dem Magnetfeld, $T_g \propto -\log H$, ist im Zuge dieser Ausarbeitung nur phänomenologisch geklärt worden.

Theoretische Betrachtungen liefern zwar eine deutliche Feldabhängigkeit [Gab81], besonders der Übergangstemperatur vom normalen zum transversalen Spinglas, doch ein logarithmischer Zusammenhang wird nicht vorhergesagt. Der Übergang zum ferromagnetisch geordneten Zustand sollte ferner gegen eine endliche Spinglastemperatur konvergieren. Dies wurde bis zum niedrigsten gemessenen externen Feld von 50 Oe nicht beobachtet. Eine zufällige Übereinstimmung im Rahmen der Fehler und der betrachteten 1,3 Dekaden in H , ist unwahrscheinlich.

Eine systematische und ursächliche Untersuchung dieses Zusammenhangs könnte neue Erkenntnisse bringen.

Übergang zum transversalen Spinglas

Die Ursache für den ungewöhnlich scharfen Übergang zum transversalen Spinglas bedarf weiterer Untersuchungen, um die Natur der zugrunde liegenden Kopplung zu ergründen. Dazu könnten theoretische Betrachtungen des verwendeten Systems maßgeblich beitragen. Auch präzise Messungen der kritischen Exponenten und der Abhängigkeiten von den externen Parametern könnten die möglichen Zusammenhänge einschränken.

Supraleitung

Die bei Scandiumkonzentrationen ≥ 80 at% vorgefundene Supraleitung bei vergleichsweise hohen Temperaturen ist im Zuge dieser Arbeit nur am Rande untersucht worden. Eine ausführliche, ursächliche Untersuchung dieses Phänomens wäre ebenso interessant wie umfangreich. Insbesondere wäre zu klären wie die Koexistenz der Supraleitung mit dem Magnetismus bei der Probe FeS27a, 78,3 at% Sc, zu verstehen ist. Dazu müßten geeignete Meßprozeduren durchgeführt werden, die auf diese Art Supraleiter sensitiv sind.

9.2 Weitere methodische Möglichkeiten

Bulkproben

Viele der meßtechnischen Einschränkungen sind eine Folge der nur 100 nm dünnen Probenschicht auf Siliziumsubstrat. Hätte man mehr Probenmaterial zur Verfügung, so wären beispielsweise Mößbauer-Messungen und EXAFS in Transmissionsgeometrie möglich. Das würde die Qualität der Ergebnisse deutlich verbessern.

Die Herstellung der erforderlichen Probenmenge ist aber nicht in allen Konzentrationsbereichen unproblematisch. Speziell unterhalb von 10 at% Scandium neigen die Proben bei der Herstellung zur Kristallisation. Am scandiumreichen Ende ist Ähnliches zu erwarten. Dazwischen wäre die Herstellung von amorphen Eisen-Scandium-Folien durchaus möglich.

AC-Suszeptibilität

Ebenfalls von generellem Interesse könnten AC-Suszeptibilitätsmessungen sein. Sie bieten mit der Frequenzabhängigkeit und der Möglichkeit, die differentielle Suszeptibilität, $\frac{dM}{dH}$, zu messen, zusätzliche Parameter, die es erlauben verschiedene Phänomene besser zu trennen. Speziell der explizite Zugang zu den Zeitabhängigkeiten ermöglicht es, statistische Informationen über die Verteilung der Energiebarrieren im Spinglas zu bekommen.

Von Interesse wäre diese Methode auch in bezug auf die Supraleitung. Sobald die Feldstärke des Anregungsfeldes unterhalb der unteren kritischen Feldstärke eines Typ II Supraleiters liegt, ist eine heftige diamagnetische Reaktion zu erwarten. Selbst dann, wenn nur kleine Bereiche der Probe Supraleitung zeigen.

Magnetisierungs- und Mößbauer-Messungen bei kleinen Feldern

ZFC/FC-Magnetisierungs- und Mößbauer-Messungen bei sehr kleinen Feldern könnten signifikant zur Klärung der Phänomene rund um die Spinglas-Übergangstemperaturen beitragen. Mößbauerspektroskopie liefert darüber hinaus Informationen über eventuelle Änderungen in der elektronischen Konfiguration in Abhängigkeit von Feld und Temperatur.

Für beide Meßmethoden sind Bulkproben mit mindestens 10 μm eine notwendige Voraussetzung. Im Falle der Magnetometrie verhindert sonst die Substratkorrektur und die SQUID-Empfindlichkeit die Signifikanz der Ergebnisse. Für Mößbauerspektroskopie sind zudem dünne (oder gar keine) Substrate erforderlich, da bei tiefen Temperaturen *und* externen Feldern nur Transmissionsmessungen in Frage kommen.

Neutronenstreuung

Weitere Informationen über die atomaren magnetischen Momente gibt die (Kleinwinkel-)Streuung polarisierter Neutronen. Damit ließen sich zum Beispiel die Clustergrößen im Clusterglas bestimmen.

Notwendige Voraussetzung für derartige Experimente ist auch hier die Existenz von Bulkproben, da mit den verwendeten 100 nm Schichtproben in vernünftiger Zeit keine Messungen in ausreichender Zahl und Signifikanz möglich sind.

Anhang

A Allgemeine Probeninformationen

A.1 Physikalische Eigenschaften und Geometrie

Probe	allg. Eigenschaften			Probenstücke für Magnetometrie und Widerstand		
	Sc-Anteil [at%] ± 0,2 at%	Flächenbeleg. [10 ¹⁵ Atome/cm ²]	Schicht- dicke [Å]	Probenflä- che [mm ²] ± 10 %	Substrat- masse [mg] ± 0,3 mg	Probenbreite [mm] ± 0,3 mm
FeS1	8,0*	733*	-	12,3	16,4	12,3
FeS1-2			-	-	-	-
FeS2	8,5*	718*	917(6)	15,3	17,1	15,3
FeS3	9,5*	725*	-	15,9	21,5	15,9
FeS3-2			-	19,5	23,1	19,5
Fe88_2	9,9*	791*	-	11,8	15,4	11,8
Fe90_4	11,5*	764*	-	-	-	-
Fe90_41	12,1*	704*	-	-	-	-
FeS13	11,8*	643*	-	20,9	27,5	20,9
FeS131	12,1*	637*	-	-	-	-
FeS8	13,6*	719*	-	25,7	31,9	25,7
FeS21	16,9*	589*	850(10)	12,9	20,7	12,9
FeS22	21,4*	575*	875(30)	18,1	25,9	18,1
FeS23	24,8*	566*	-	-	-	-
FeS9	26,4*	501*	-	-	-	-
FeS17	26,6*	585*	-	31,9	39,7	31,9
FeS24	28,5*	558*	-	-	-	-
FeS11	30,2*	501*	-	23,2	27,2	23,2
Fe67Sc33	36,3*	645*	1030(30)	13,8	11,9	13,8
FeS26	43,2*	517*	-	13,5	19,7	13,5
FeS12	44,7*	479*	-	19,0	25,9	19,0
FeS121			-	16,1	20,4	16,1
FeS18	47,2*	523*	995(30)	13,6	18,4	13,6
FeS181			-	21,3	26,5	21,3
FeS27	48,0*	506*	-	20,8	30,8	20,8
FeS25a	55,7	415	-	13,9	17,0	13,9
FeS26a	60,5	434	-	15,8	19,1	15,8
FeS28	62,9*	456*	-	11,8	18,2	11,8
FeS19	66,7*	379*	-	17,9	22,8	17,9
FeS27a	78,2	416	-	11,2	13,2	11,2
FeS28a	85,9	378	950(50)	15,7	16,6	15,7
Si Substrat	-	-	-	-	29,7	-

* Die so gekennzeichneten Daten sind aus der Dissertation [Ban99 S.18]

A.2 Übersicht aller Messungen

Probe	Magnetometrie (SQUID)		Magnetowiderstand				Mößbauer-spektrosko-pie	Rönt-gen	EXA FS
Sc, Name [at%]	ZFC/FC [Oe]	Hyst. [K]	longitudinal Hyst. [K]	$R(T)$ [Oe]	transversal Hyst. [K]	$R(T)$ [Oe]	[K]	Me-thode	[K]
8,0 FeS1	100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 125, 150, 200, 250, 300	0	RT, 10, 50, 90, 150, 300	Dif.	-
8,5 FeS2	50, 100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	-	-	-	-	RT, 10, 40, 65, 90, 100, 110, 120, 130, 150, 300	Dif., Refl.	RT
9,5 FeS3	65, 100, 200, 400, 600, 1k, 1k3	5, 15, 20, 25, 32, 55, 80, 110, 140, 170, 210, 240, 300	-	-	-	-	RT	Dif.	-
11,8 FeS13	100, 200, 400, 2k5	-	-	-	-	-	RT	Dif.	-
13,6 FeS8	65, 100, 200, 300, 400, 800, 2k5, 60k	5	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT	Dif.	-
16,9 FeS21	0, 100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	4, 5, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200	3, 3, 5, 4, 4, 5, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300	0, 60k	4, 5, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300	0	RT, 10, 50, 100, 150, 200, 300	Dif., Refl.	-
21,4 FeS22	100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	2, 5, 3, 5, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 150, 200, 250, 300	0, 1k	2, 5, 3, 5, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 300	0	RT	Dif., Refl.	RT
24,8 FeS23	-	-	-	-	-	-	RT	Dif.	-
26,4 FeS9	-	-	-	-	-	-	RT	-	-
26,6 FeS17	65, 100, 100, 150, 200, 2k5, 5k	5	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT	Dif.	-
28,5 FeS24	-	-	-	-	-	-	RT	Dif.	-
30,2 FeS11	65, 100, 100, 150, 200, 2k5	5	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT	Dif.	-
36,3 Fe67-Sc33	65, 100, 100, 150, 200, 2k5	5	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	RT, 10, 40, 66, 90, 120, 300	Refl.	-
43,2 FeS26	100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT, 10, 40, 66, 90, 120, 300	Dif.	-

Probe Sc, Name [at%]	Magnetometrie (SQUID)		Magnetowiderstand				Mößbauer- spektrosko- pie [K]	Rönt- gen Me- thode	EXA FS [K]
	ZFC/FC [Oe]	Hyst. [K]	longitudinal Hyst. [K]	$R(T)$ [Oe]	transversal Hyst. [K]	$R(T)$ [Oe]			
44,7 FeS12	100, 200, 400, 1k, 2k5, 5k, 60k	5	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT	Dif.	RT
47,2 FeS18	65, 100, 200, 400, 1k, 2k5	5	2.5, 3.5, 4.5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	100, 67k	3.5, 4, 4.5, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 125, 150, 200	0	RT, 5, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 50, 66, 90, 150, 200, 300, 400	Dif., Refl.	RT
48,0 FeS27	100, 200, 1k, 5k, 20k, 65k	45	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250	0, 62k	-	-	RT, 10, 66, 300	Dif.	-
55,7 FeS25a	100, 200, 400, 1k	-	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250	0, 62k	-	-	RT, 8, 10, 66, 120, 300	Refl.	-
60,5 FeS26a	100, 200, 400, 1k	-	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0	RT	-	-
62,9 FeS28	100	5	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT, 5, 10, 66, 300	Dif.	-
66,7 FeS19	100, 200, 400, 1k, 5k	4.5, 250, 300	2.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 25, 1k, 60k, 67k	-	-	RT	Dif., Refl.	RT
78,2 FeS27a	100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	-	-	RT	-	RT
85,9 FeS28a	100, 200, 400, 1k, 5k, 20k	45	5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0, 60k	3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 300	0	RT	Refl.	-
- Si-Subst.	10k, 30k, 65k	45	-	-	-	-	-	Dif.	-

Legende:

Fettschrift besonders präzise Messung
 temperaturabhängig: > 1 Meßpunkt pro K
 feldabhängig: ≥ 1 Meßpunkt pro 10 G (im Übergangsbereich)

Zahlennotation 1k5 = 1,5k = 1500
 RT Raumtemperatur
 Dif. Difffraktometrie
 Refl. Reflektometrie

A.3 Phasendiagramm von Eisen-Scandium

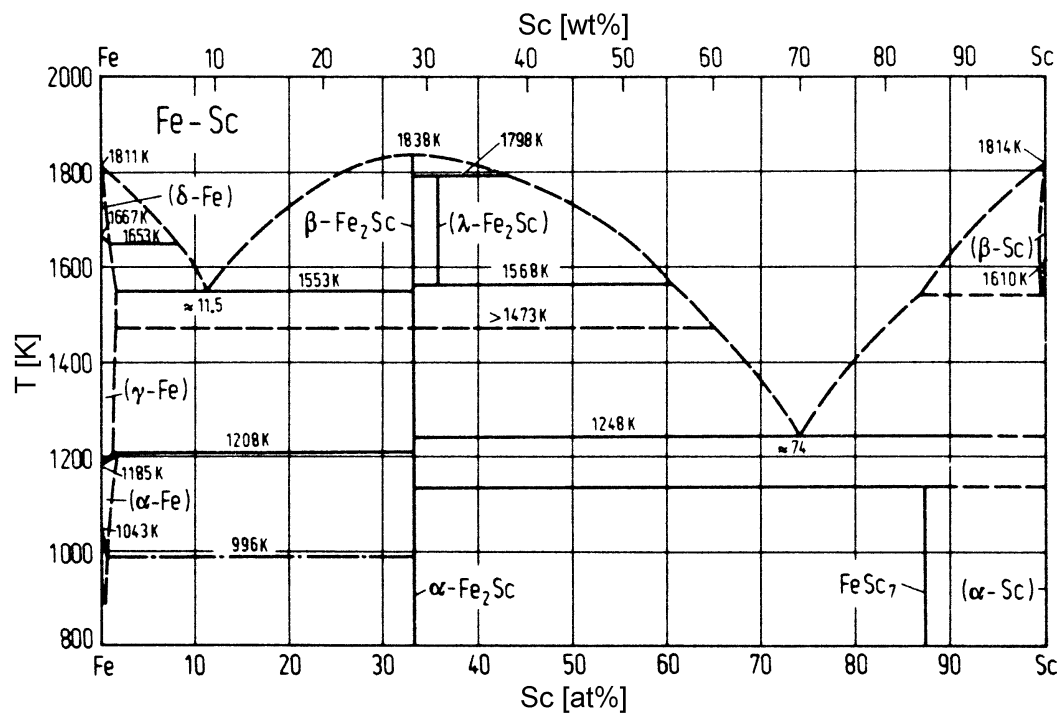


Abb. A.1: Eisen-Scandium Phasendiagramm

B Mößbauerspektren bei Raumtemperatur

B.1 Fit-Parameter

Die Anpassung aller Raumtemperaturspektren erfolgte simultan mit einem gemeinsamen Parametersatz. Der Fit erfolgte im wesentlichen mit einer paramagnetischen Komponente. Ein kleiner Teil des Spektrums ist das Oberflächenoxid.

B.1.1 Allgemeine Parameter

Konstanten

Parameter	Wert	Bemerkung
Maximalgeschwindigkeit	2,601(2) mm/s	Dreiecksfunktion
Antriebsfrequenz	9 Hz	
Durchmesser Probe	8 mm	für Cosinuseffekt
Durchmesser Quelle	4 mm	für Cosinuseffekt
Abstand Quelle - Probe	9,16 mm	für Cosinuseffekt
Isomerieverschiebung Quelle	0,100(1) mm/s	Co ⁵⁷ in Rh Matrix

Variablen

- *Verschiebung des Faltungspunktes*

Aus technischen Gründen kommt es zu einer geringfügigen zeitlichen Verschiebung zwischen der Geschwindigkeitsfunktion und der Kanalfortschaltung des Vielkanalanalysators. Bei der Faltung der Mößbauerspektren käme es ohne diese Korrektur zu einer Linienverbreiterung.

B.1.2 Probenspezifische Parameter

Allgemeine Parameter

- *nichtresonante Zählrate (Untergrund) [1/s]*

Hyperfeinparameter, Fe-Sc-Schicht

- *resonante Intensität [mm/s²]*

- *Linienbreite, Lorentz [mm/s]*

Die Linienbreite, Γ , ergibt sich aus der Summe der Linienbreiten in der Quelle und der Probe. Der Einfachheit halber wurde angenommen, daß dieser Parameter bei allen Proben gleich ist, also nicht (signifikant) von der Scandiumkonzentration abhängt.

- *Isomerieverschiebung [mm/s]*

Die Angaben sind relativ zu α -Eisen.

- *Quadrupolaufspaltung [mm/s]*

- *Linienbreite, Gauß [mm/s]*

Eine Verteilung von Isomerieverschiebung oder Quadrupolaufspaltung führt zu einer Verbreiterung der Linien. Dem wurde Rechnung getragen, indem zusätzlich zu der Breite der Lorentzlinien eine Gaußverteilung angenommen wurde.

- *Korrelation zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung*

Die Gaußverbreiterung für die beiden Linien des Dubletts ist unterschiedlich, da die Verteilung der Quadrupolaufspaltung mit der Isomerieverschiebung korreliert ist. Der zugehörige Asymmetrieparameter ist definiert als Änderung der Isomerieverschiebung pro Änderung der Quadrupolaufspaltung.

Hyperfeinparameter, Oxidschicht

Die Hyperfeinparameter des Oxids können nicht aus den CEMS-Spektren bestimmt werden, da der Oxidanteil sehr klein ist (ca. 5 %). Sie wurden daher mit einer DCEMS-Messung unabhängig festgelegt und nur die Intensität als freier Parameter geführt.

Parameter	Wert
Linienbreite, Lorentz	0,164 mm/s
Isomerieverschiebung	0,3542 mm/s
Quadrupolaufspaltung	0,964 mm/s
Linienbreite, Gauß	0,209 mm/s

B.2 Ergebnisse

B.2.1 Allgemeine Parameter

Parameter	Wert	Fehler
Verschiebung des Faltungspunktes [Kanäle]	0,143	0,0138
Linienbreite, Lorentz [mm/s]	0,1181	0,000602

B.2.2 Probenspezifische Parameter

Probe	Sc-Anteil [at%]	Untergrund [1/s]	resonante Zählrate [cts-mm/s]	res. Zählrate, Oxid [cts-mm/s]	Oxidanteil [%]
FeS1	8,0	4168,40 ± 0,748	195,3 ± 1,30	9,25 ± 1,97	4,7(10)
FeS2	8,5	2879,16 ± 0,505	133,8 ± 0,88	7,03 ± 1,33	5,3(10)
FeS3	9,5	14933,50 ± 1,440	643,3 ± 2,46	46,93 ± 3,74	7,3(6)
Fe88-2	9,9	19255,10 ± 1,308	791,8 ± 2,34	54,86 ± 3,38	6,9(4)
FeS13	12,0	7859,50 ± 0,847	346,4 ± 1,45	21,05 ± 2,20	6,1(6)
FeS8	13,4	3511,10 ± 0,581	150,5 ± 1,00	7,78 ± 1,51	5,2(10)
FeS21	16,9	5679,10 ± 0,381	249,2 ± 0,63	14,00 ± 0,96	5,6(4)
FeS22	21,4	5603,90 ± 0,670	225,9 ± 1,12	13,13 ± 1,71	5,8(8)
FeS23	24,8	4912,60 ± 0,631	191,0 ± 1,05	10,11 ± 1,61	5,3(8)
FeS9	26,4	5928,10 ± 0,699	177,7 ± 1,17	15,44 ± 1,79	8,7(10)
FeS17	26,6	7505,00 ± 0,853	262,8 ± 1,41	18,05 ± 2,17	6,9(8)
FeS24	28,5	5382,00 ± 0,709	190,4 ± 1,16	13,07 ± 1,80	6,9(9)
FeS11	30,4	4733,40 ± 0,484	134,0 ± 0,79	14,91 ± 1,23	11,1(9)
Fe67Sc33	36,3	2094,35 ± 0,165	63,8 ± 0,27	5,34 ± 0,42	8,4(7)

Probe	Sc-Anteil [at%]	Untergrund [1/s]	resonante Zählrate [cts·mm/s]	res. Zählrate, Oxid [cts·mm/s]	Oxidanteil [%]
FeS26	43,2	5123,80 ± 0,402	148,1 ± 0,63	5,72 ± 1,01	3,9(7)
FeS12	44,7	7865,80 ± 0,887	174,1 ± 1,40	5,97 ± 2,22	3,4(13)
FeS18	47,4	7612,70 ± 0,998	171,9 ± 1,57	8,13 ± 2,50	4,7(15)
FeS27	48,0	6014,90 ± 0,417	156,1 ± 0,65	5,63 ± 1,03	3,6(7)
FeS25a	55,8	2572,04 ± 0,186	41,2 ± 0,30	3,24 ± 0,46	7,9(11)
FeS26a	60,5	2676,97 ± 0,227	38,8 ± 0,36	1,43 ± 0,56	3,7(14)
FeS28	62,9	3638,40 ± 0,531	60,9 ± 0,85	1,89 ± 1,29	3,1(21)
FeS19	67,0	6391,20 ± 0,714	69,5 ± 1,14	1,73 ± 1,71	2,5(25)
FeS27a	78,3	2360,44 ± 0,184	17,2 ± 0,36	0,00 ± 0,26	0,0(15)
FeS28a	85,9	2040,94 ± 0,119	8,4 ± 0,19	0,02 ± 0,16	0,3(19)

Probe	Isomerieverschiebung [mm/s]	Quadrupolaufspaltung [mm/s]	Linienbreite, Gauß [mm/s]	Asymmetrie
FeS1	-0,07970 ± 0,00097	0,36704 ± 0,00158	0,2597 ± 0,00307	0,1105 ± 0,0030
FeS2	-0,08056 ± 0,00096	0,37309 ± 0,00153	0,2592 ± 0,00296	0,1036 ± 0,0029
FeS3	-0,08536 ± 0,00056	0,37163 ± 0,00089	0,2579 ± 0,00184	0,1028 ± 0,0018
Fe88-2	-0,07553 ± 0,00048	0,40991 ± 0,00078	0,3175 ± 0,00173	0,0802 ± 0,0011
FeS13	-0,08644 ± 0,00059	0,37193 ± 0,00094	0,2466 ± 0,00190	0,1103 ± 0,0020
FeS8	-0,10182 ± 0,00097	0,37962 ± 0,00150	0,2538 ± 0,00293	0,0978 ± 0,0030
FeS21	-0,10516 ± 0,00036	0,37534 ± 0,00056	0,2408 ± 0,00132	0,0940 ± 0,0013
FeS22	-0,11670 ± 0,00068	0,38217 ± 0,00103	0,2288 ± 0,00208	0,0866 ± 0,0025
FeS23	-0,11943 ± 0,00075	0,38077 ± 0,00113	0,2255 ± 0,00224	0,0818 ± 0,0028
FeS9	-0,11728 ± 0,00091	0,38033 ± 0,00138	0,2328 ± 0,00267	0,0886 ± 0,0032
FeS17	-0,12266 ± 0,00078	0,38115 ± 0,00109	0,2219 ± 0,00184	0,0849 ± 0,0013
FeS24	-0,12682 ± 0,00081	0,37740 ± 0,00121	0,2116 ± 0,00239	0,0778 ± 0,0034
FeS11	-0,13052 ± 0,00077	0,37464 ± 0,00115	0,2097 ± 0,00143	0,0701 ± 0,0032
Fe67Sc33	-0,13611 ± 0,00056	0,36033 ± 0,00085	0,2183 ± 0,00189	0,0481 ± 0,0022
FeS26	-0,14401 ± 0,00056	0,34582 ± 0,00085	0,2043 ± 0,00187	0,0019 ± 0,0023
FeS12	-0,14894 ± 0,00103	0,36149 ± 0,00153	0,1976 ± 0,00300	0,0109 ± 0,0046
FeS18	-0,15035 ± 0,00116	0,36648 ± 0,00172	0,1930 ± 0,00330	-0,0060 ± 0,0054
FeS27	-0,15179 ± 0,00053	0,36426 ± 0,00080	0,1972 ± 0,00176	-0,0071 ± 0,0024
FeS25a	-0,15219 ± 0,00101	0,38176 ± 0,00149	0,2318 ± 0,00298	-0,0099 ± 0,0035
FeS26a	-0,15880 ± 0,00134	0,37979 ± 0,00199	0,2389 ± 0,00392	-0,0380 ± 0,0045
FeS28	-0,17601 ± 0,00195	0,41420 ± 0,00285	0,2271 ± 0,00490	-0,0481 ± 0,0071
FeS19	-0,18365 ± 0,00228	0,44263 ± 0,00335	0,2259 ± 0,00529	-0,0629 ± 0,0085
FeS27a	-0,18197 ± 0,00361	0,51280 ± 0,00535	0,2778 ± 0,00811	-0,0649 ± 0,0106
FeS28a	-0,19075 ± 0,00350	0,53885 ± 0,00534	0,2667 ± 0,00738	-0,0958 ± 0,0109

B.2.3 Spektren

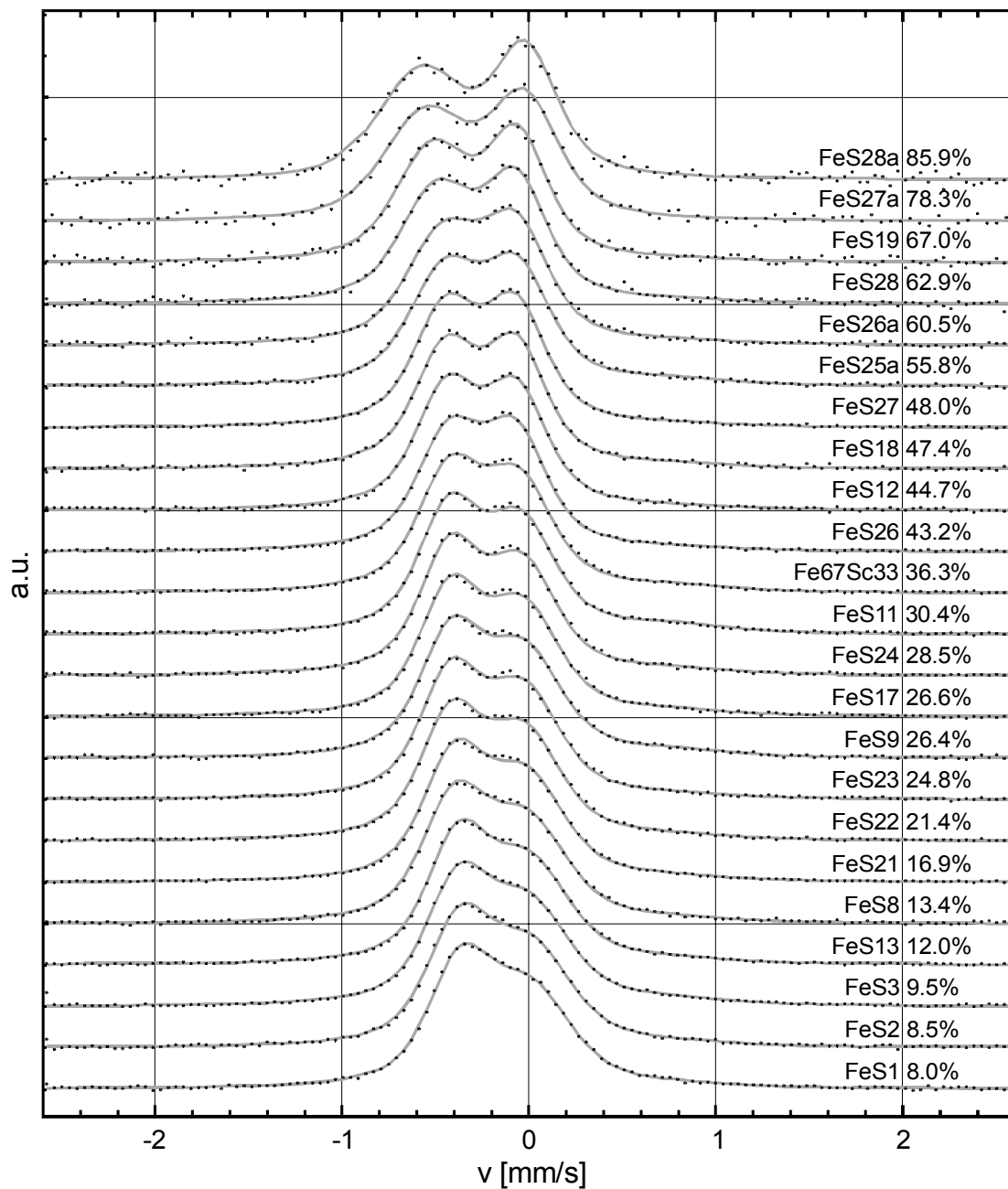


Abb. B.1: Mößbauer-Messungen bei Raumtemperatur (CEMS), Daten (Punkte) und Fit (grau)

B.3 Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie (DCEMS)

Eisenoxid hebt sich vom Mößbauerspektrum der Eisen-Scandium-Legierung durch seine deutlich andere Isomerieverschiebung von 0,354 mm/s ab. Die Abschätzung der Dicke erfolgt auf der Basis der Abhängigkeit von der Elektronenenergie (Abb. B.2) und der absoluten, resonanten Zählrate unter Berücksichtigung der Quellaktivität.

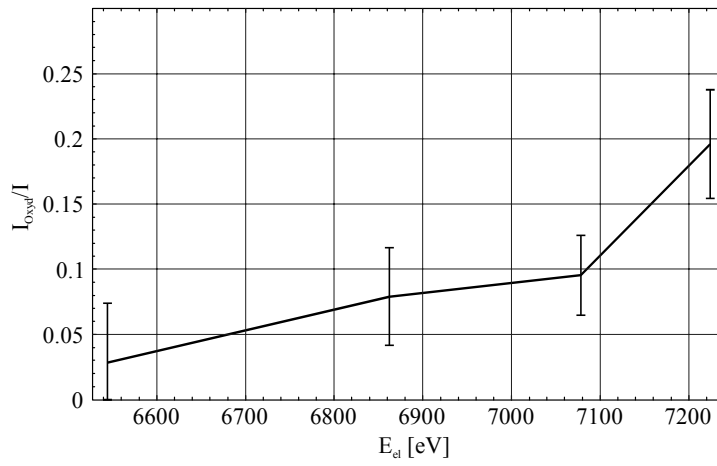


Abb. B.2:
Flächenanteil des
Oxids in Abhängig-
keit der Energie der
Sekundärelektronen
Probe FeS22,
21,4 at% Sc

C Temperaturabhängige Mößbauerspektren

C.1 Fit-Parameter

Die Anpassung aller Spektren einer Probe einschließlich der jeweiligen Raumtemperaturmessung erfolgte simultan mit einem gemeinsamen Parametersatz.

Parameter	Wert	Bemerkung
Maximalgeschwindigkeit	2,6 bis 8,0 mm/s, je nach Einzelfall	Dreiecksfunktion
Antriebsfrequenz	25 Hz	
Durchmesser Probe	8 mm	für Cosinuseffekt
Durchmesser Quelle	4 mm	für Cosinuseffekt
Abstand Quelle - Probe	10,3 mm	für Cosinuseffekt
Isomerieverschiebung Quelle	0,100(1) mm/s	Co ⁵⁷ in Rh Matrix
Verschiebung des Faltungspunktes	0,7 Kanäle	meßtechnische Gründe ²⁸

Die Anpassung der Mößbauerspektren erfolgte mit einer paramagnetischen Komponente, deren Parameter bereits im Anhang B beschrieben sind, und einer magnetisch aufgespaltenen Komponente mit einer bimodalen Hyperfeinfeldverteilung. Das Oberflächenoxid wurde bei diesen Messungen durch DCEMS weitgehend ausgeblendet und ist in den meisten Spektren nicht statistisch signifikant.

Der quadratische Dopplereffekt wurde für alle Komponenten als gleich angenommen. Dadurch ergibt sich nur je ein Wert für die Isomerieverschiebung pro Komponente. Darüber hinaus wurde angenommen, daß die Linienbreiten nicht von der Temperatur abhängen bzw. diese Abhängigkeit nicht signifikant von der Hyperfeinfeldverteilung zu trennen ist.

Parameter der magnetischen Komponenten:

Parameter	Gültigkeit
Intensität	pro Spektrum
Isomerieverschiebung	pro Probe
Lorentzbreite	pro Probe
Gaußbreite	pro Probe
mittlere magnetische Aufspaltung, 1. Mode	pro Spektrum
Gaußbreite, 1. Mode	pro Spektrum
mittlere magnetische Aufspaltung, 2. Mode	pro Spektrum
Gaußbreite, 2. Mode	pro Spektrum

²⁸ Aus technischen Gründen kommt es zu einer geringfügigen zeitlichen Verschiebung zwischen der Geschwindigkeitsfunktion und der Kanalfortschaltung des Vielkanalanalysators. Bei der Faltung der Mößbauerspektren käme es ohne diese Korrektur zu einer Linienverbreiterung.

C.2 Ergebnisse

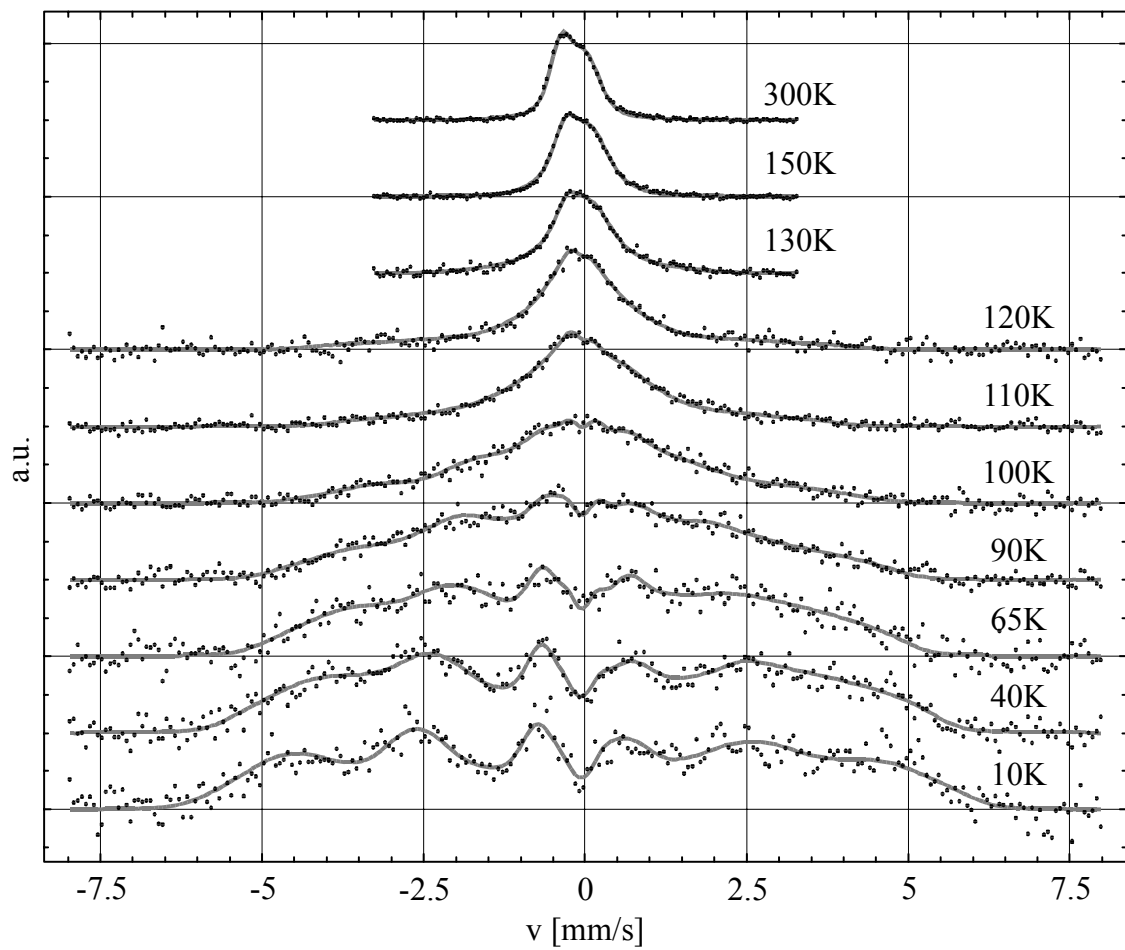


Abb. C.1a: Mößbauerspektren der Probe FeS₂, 8,5 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

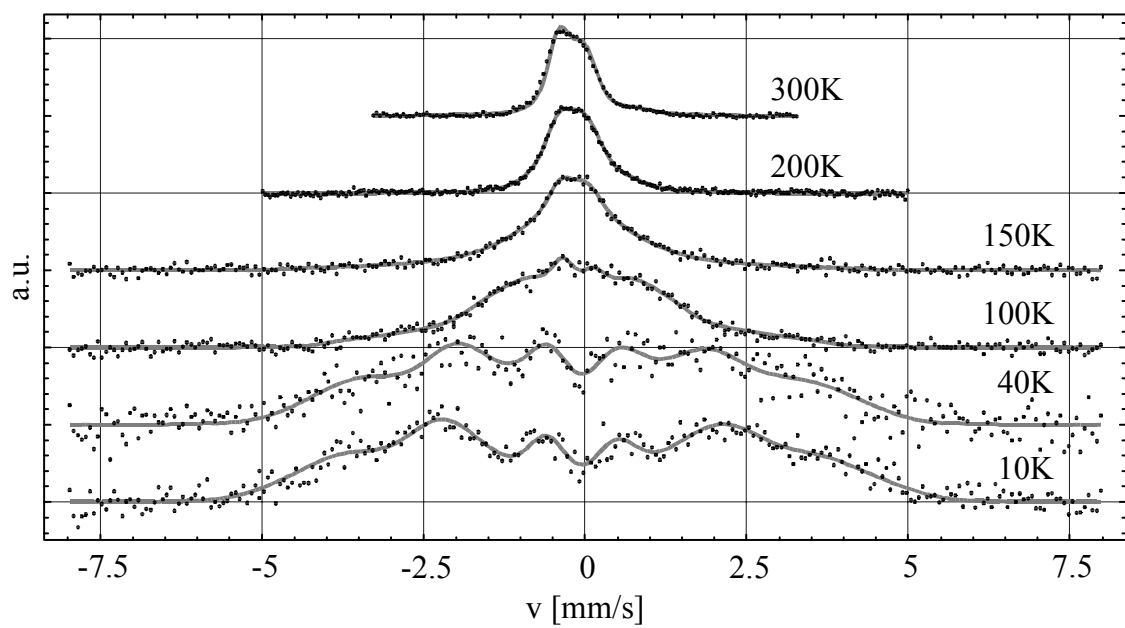


Abb. C.1b: Mößbauerspektren der Probe FeS₂1, 16,9 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

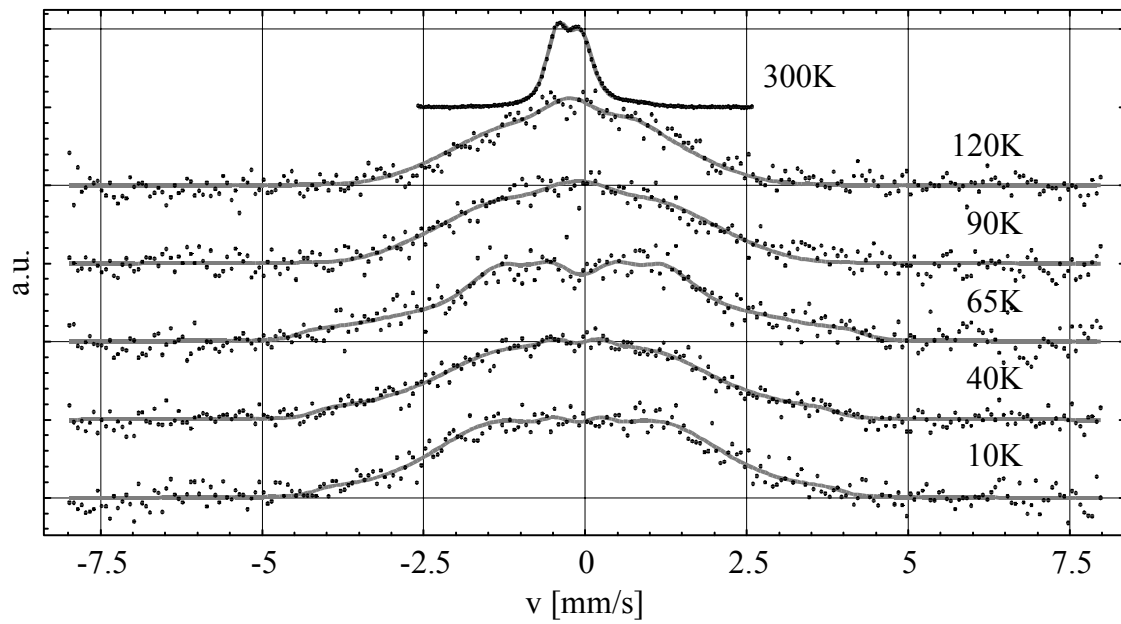


Abb. C.1c: Mößbauerspektren der Probe Fe₆₇Sc₃₃, 36,3 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

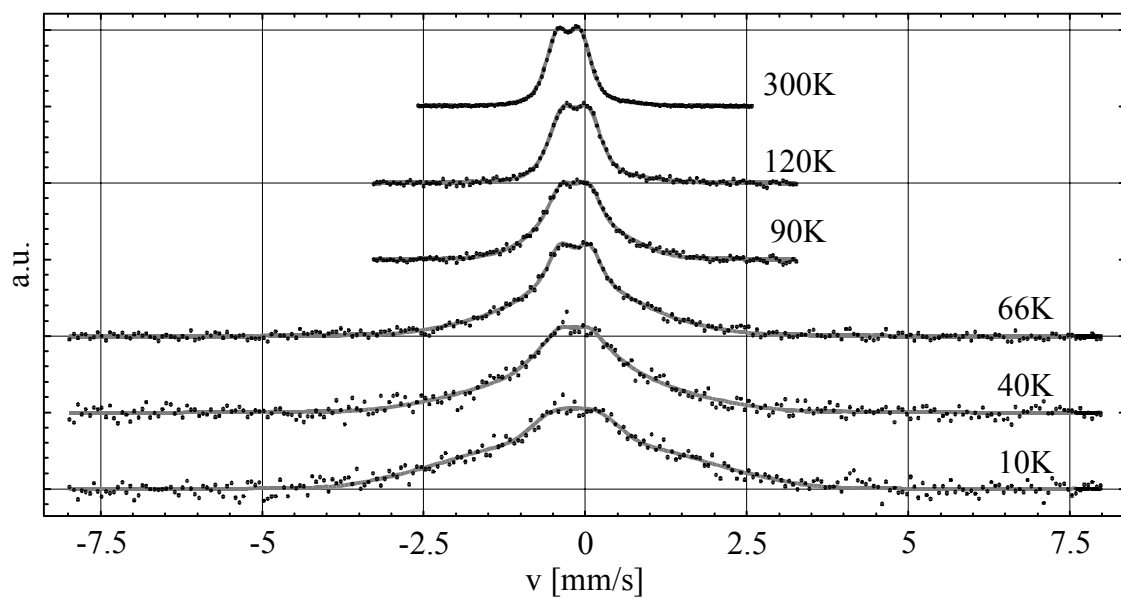


Abb. C.1d: Mößbauerspektren der Probe FeS₂₆, 43,2 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

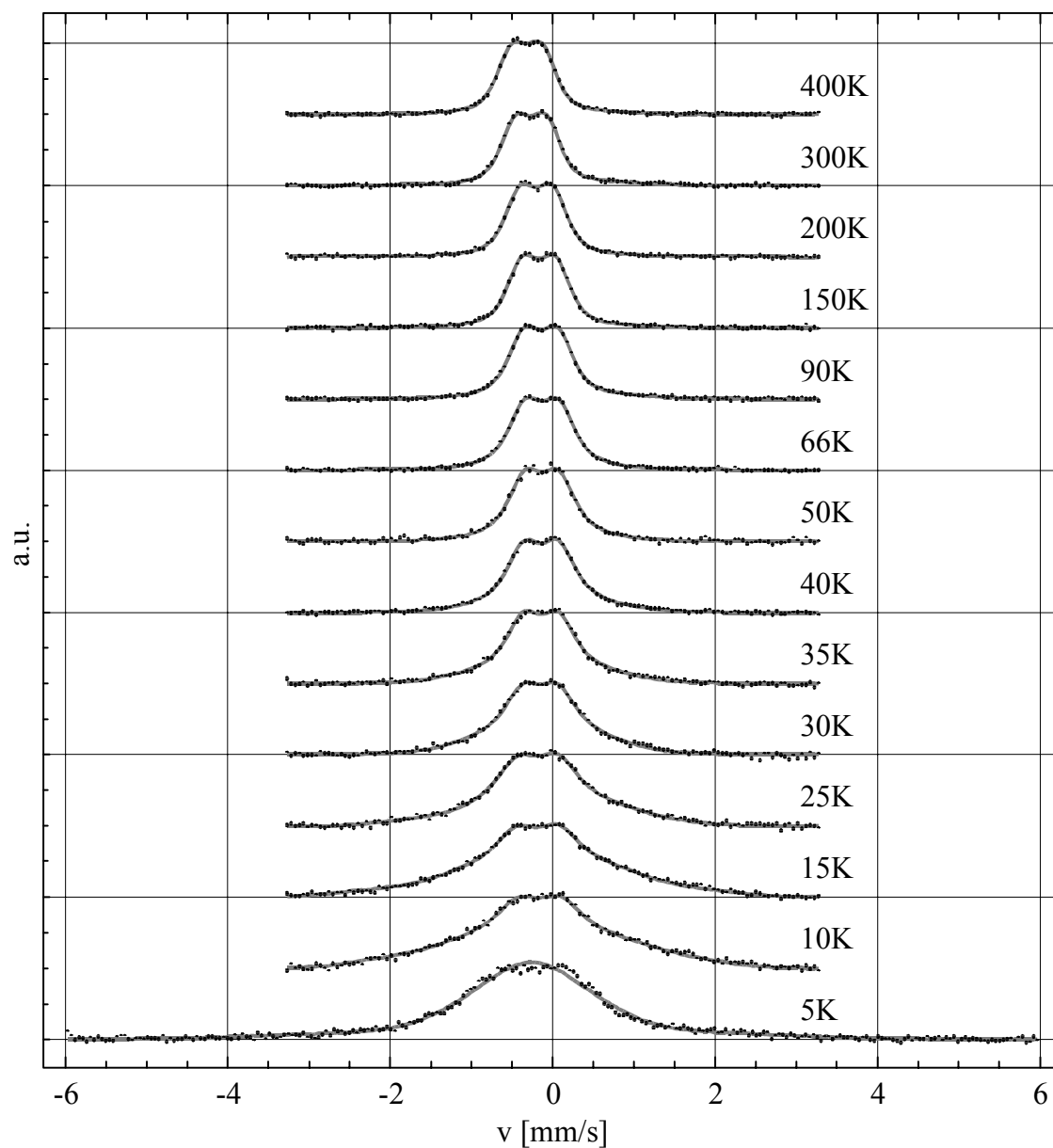


Abb. C.1e: Mößbauerspektren der Probe FeS18, 47,2 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

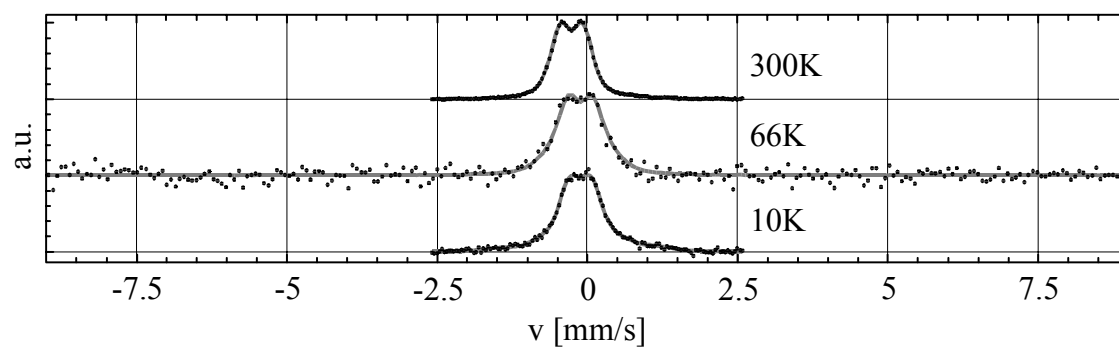


Abb. C.1f: Mößbauerspektren der Probe FeS27, 48,0 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

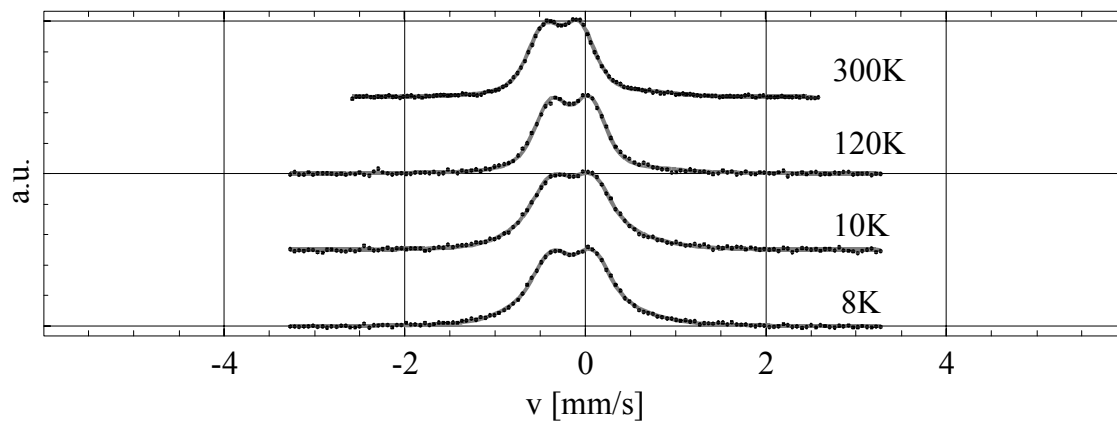


Abb. C.1g: Mößbauer-Messungen (CEMS) der Probe FeS25a, 55,7 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

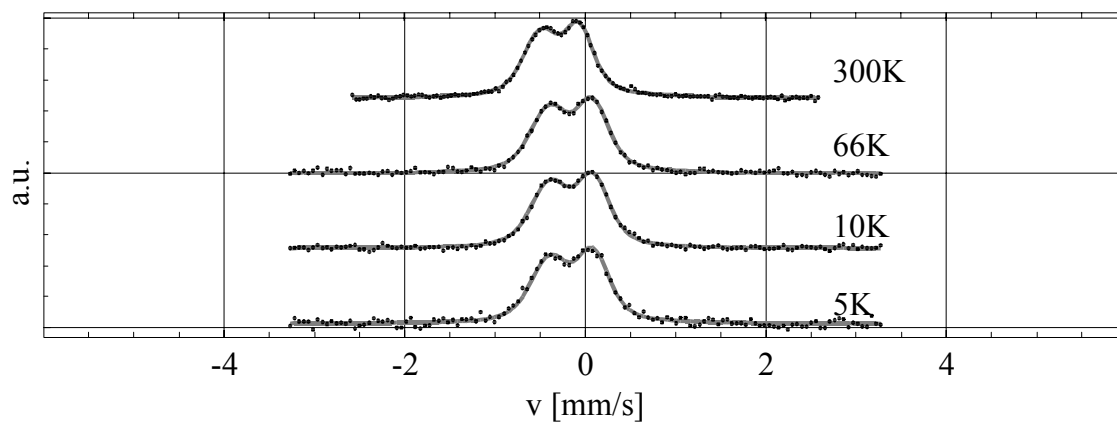


Abb. C.1h: Mößbauer-Messungen (CEMS) der Probe FeS28, 62,9 at% Sc, Daten (Punkte) und Fit (grau)

D Magnetometriedaten

D.1 Übergangstemperaturen bei 100 Oe aus ZFC/FC-Messungen

Probe	Sc-Anteil [at%]	Curie-Temp. T_C [K]	Curie-Temp., Ferrimagnet T_{C2} [K]	Spinglastemp. T_f [K]	transversale Spin- glastemp. T_{XY} [K]
FeS1	8,0	122±3		77±2	49,1±0
FeS2	8,5	125±4		78±3	47,5±1
FeS3	9,5	118±6		90±10	50,0±10
FeS13	11,8	144±10		65±10	45,0±10
FeS8	12,1	185±10		45±9	26,0±5
FeS21	16,9	210±6		33±15	10,7±2
FeS22	21,4	231±8		13±1	
FeS17	26,6	205±10		20±5	
FeS11	30,2	195±10		27±12	
Fe67Sc33	36,3	158±10	41±15	20±5	
FeS26	43,2	88±10	41±6	36±15	9,8±2
FeS12	44,7		39±6	45±2	
FeS18	47,2		27±5	50±7	
FeS27	48,0		29±4	39±3	12,5±2
FeS25a	55,8		25±3	47±15	12,7±3
FeS26a	60,5	91±7		46±3	
FeS28	62,9	110±10		40±10	
FeS19	66,7	102±8		40±3	
FeS27a	78,3	50±20		45±4	
FeS28a	85,9				

D.2 ZFC/FC-Rohdaten

Die folgenden Abbildungen zeigen die ZFC/FC-Rohdaten aller wesentlichen Proben bei 100, 200, 400 und 1000 Oe.

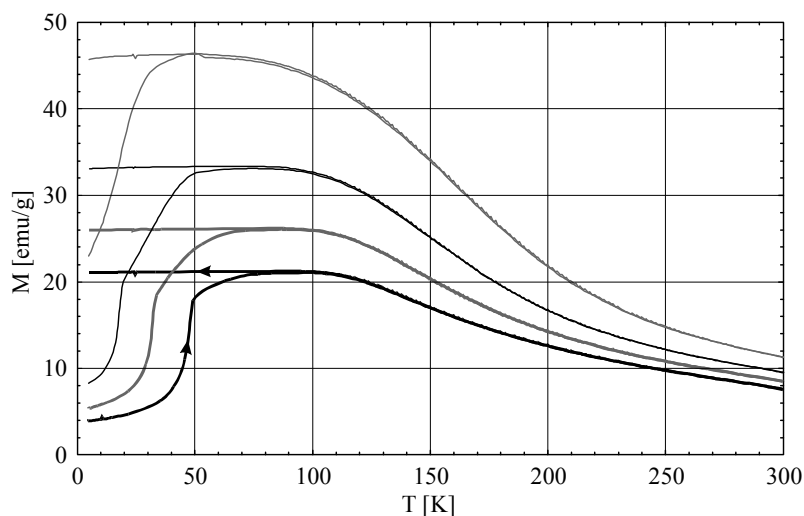


Abb. D.1a:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS1, 8 at% Sc bei
100 Oe (schwarz, dick),
200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

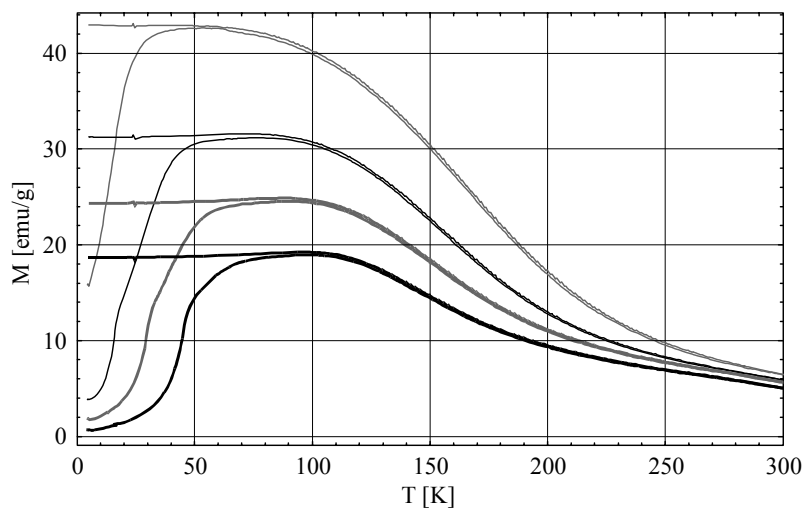


Abb. D.1b:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₂, 8,5 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

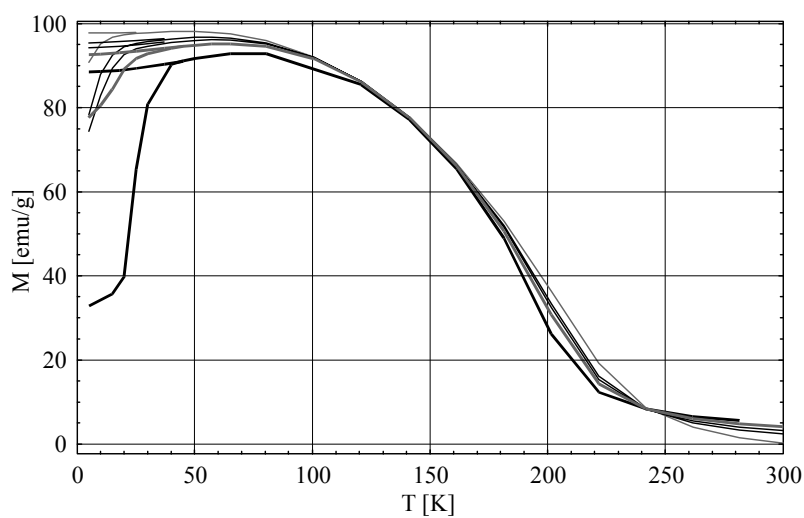


Abb. D.1c:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₈, 13,6 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

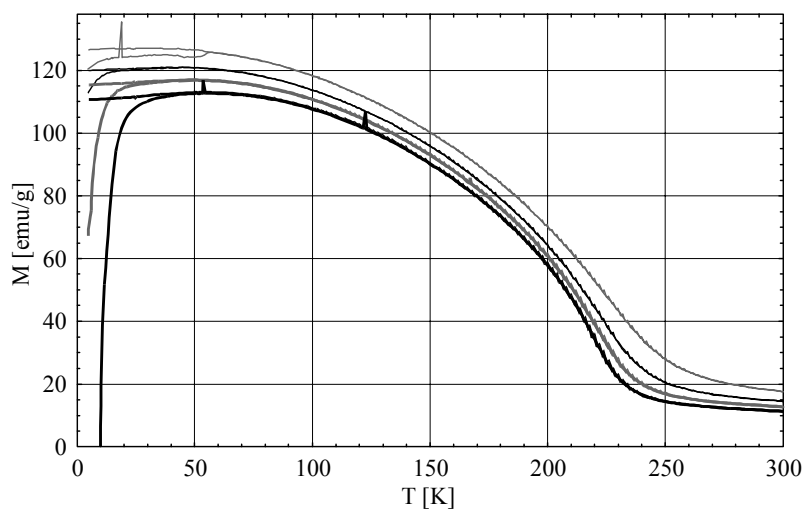


Abb. D.1d:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₂₁, 16,9 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

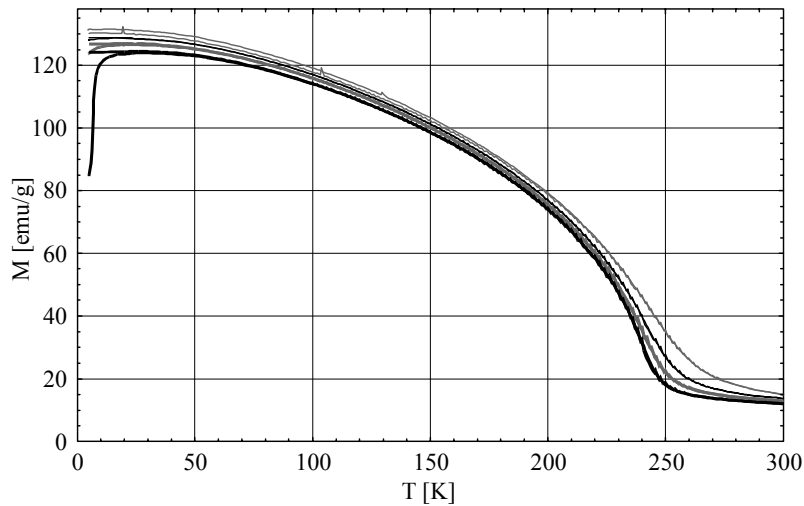


Abb. D.1e:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₂₂, 21,4 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

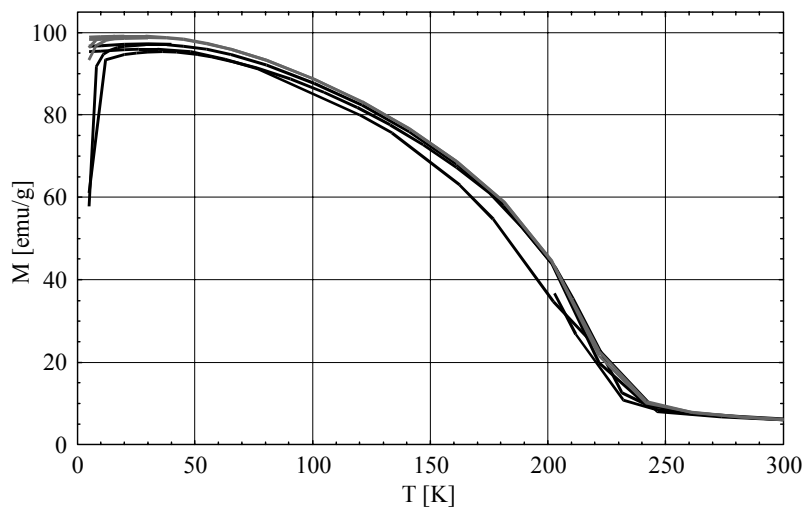


Abb. D.1f:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₁₇, 26,6 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

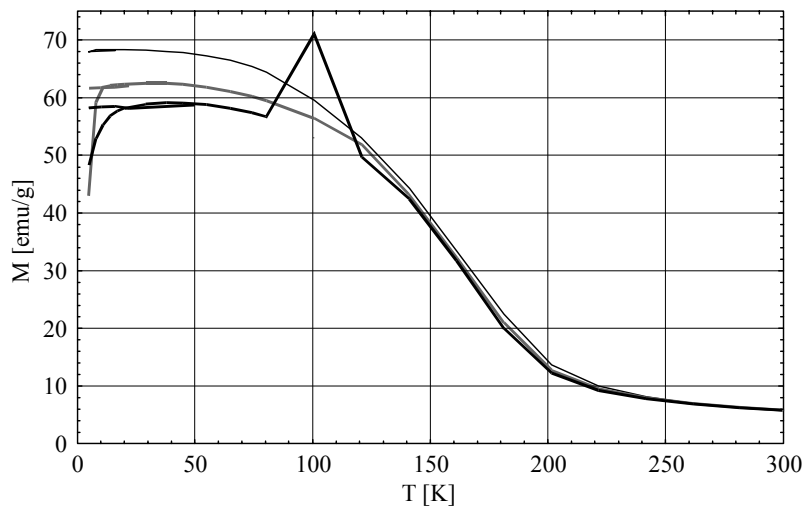


Abb. D.1g:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe₆₇Sc₃₃,
36,3 at% Sc bei 100 Oe
(schwarz, dick), 200 Oe
(grau, dick), 400 Oe
(schwarz, dünn) und
1000 Oe (grau, dünn)

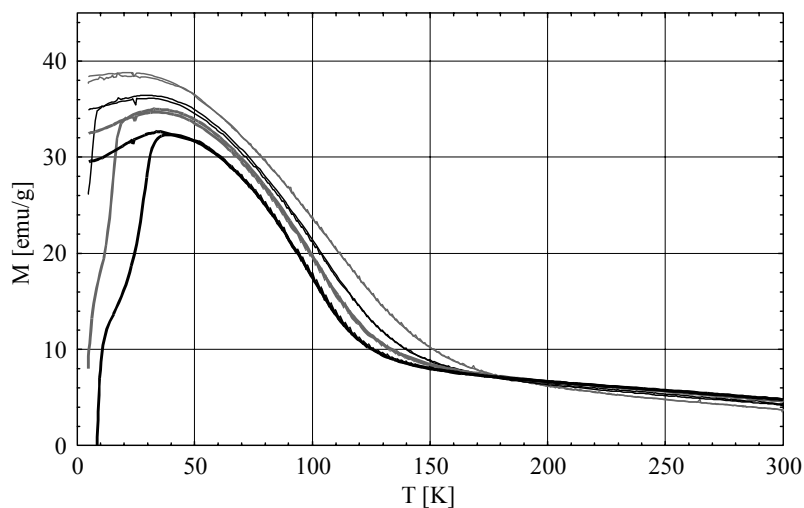


Abb. D.1h:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₂₆, 43,2 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

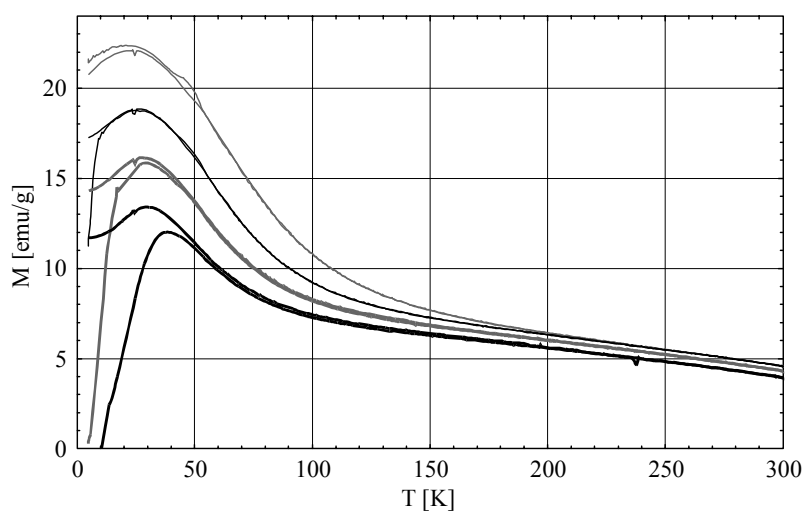


Abb. D.1i:
ZFC/FC-Messung der
Probe FeS₁₂, 44,7 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

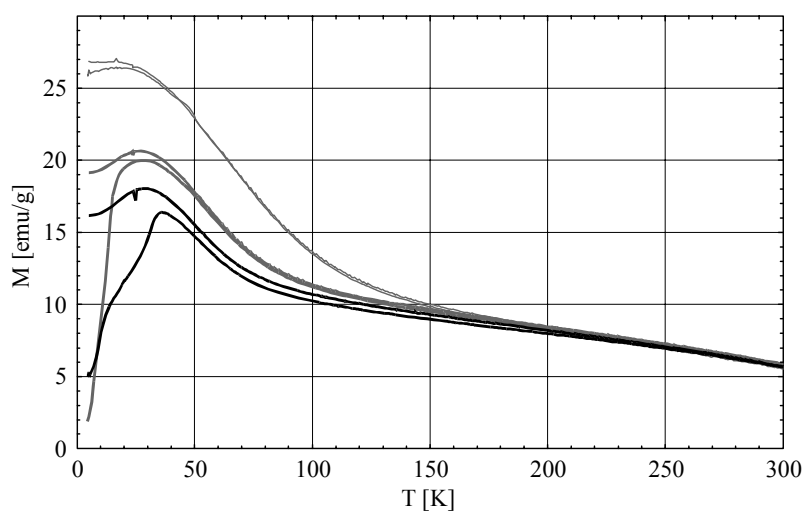


Abb. D.1j:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe₂₇, 48 at% Sc bei
100 Oe (schwarz, dick),
200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

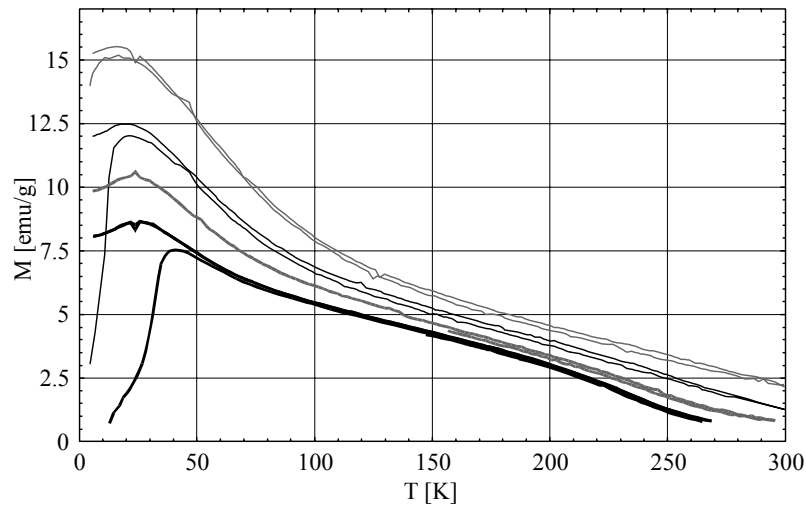


Abb. D.1k:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe₂₅a, 55,8 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

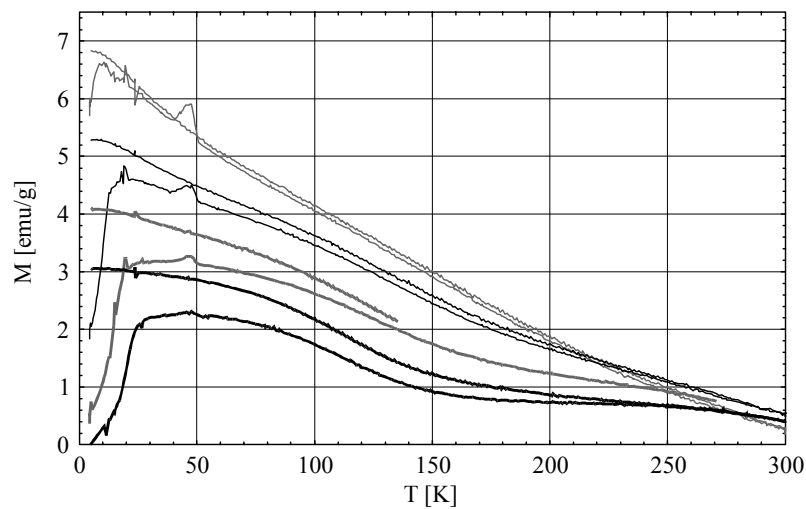


Abb. D.1l:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe₂₆a, 60,5 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

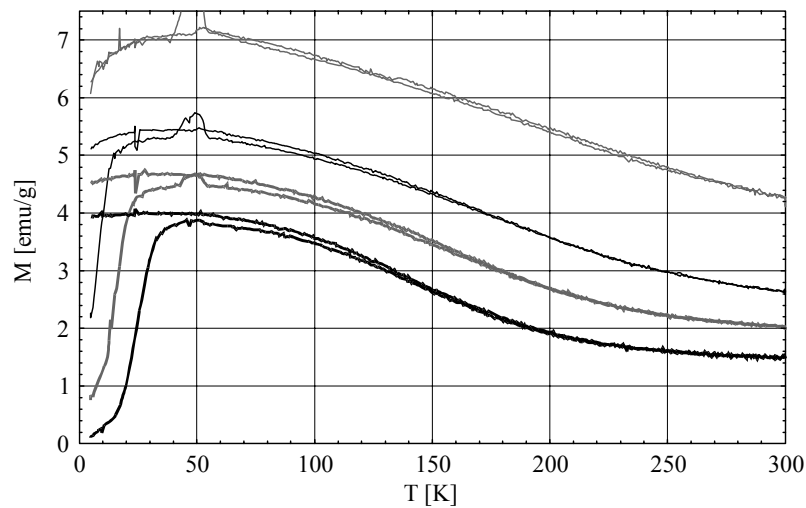


Abb. D.1m:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe₁₉, 66,7 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

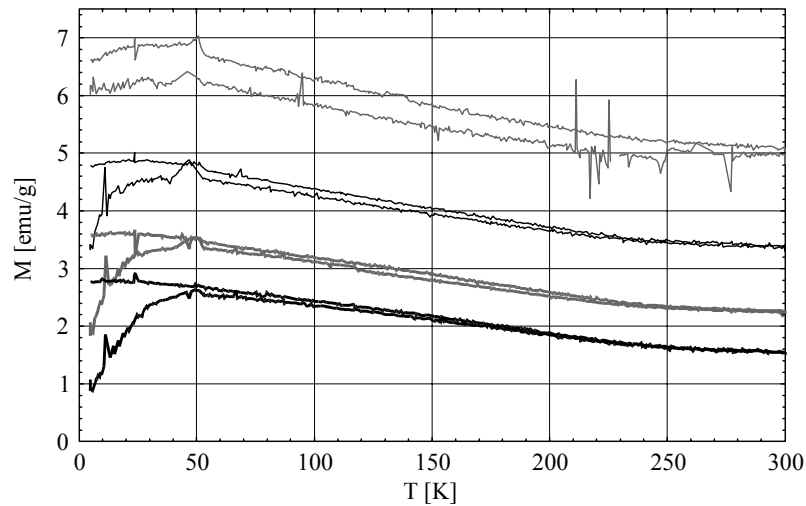


Abb. D.1n:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe27a, 78,3 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

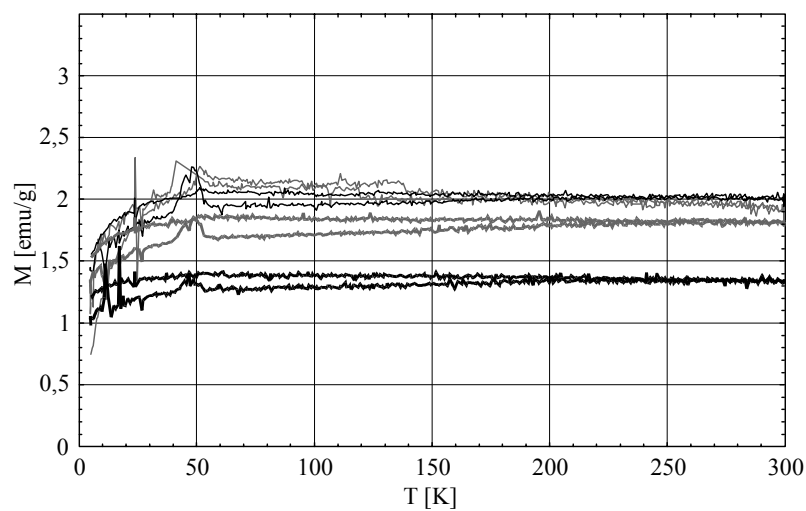


Abb. D.1o:
ZFC/FC-Messung der
Probe Fe28a, 85,9 at% Sc
bei 100 Oe (schwarz,
dick), 200 Oe (grau, dick),
400 Oe (schwarz, dünn)
und 1000 Oe (grau, dünn)

E Optimierte Auswertung der EXAFS-Daten

E.1 Filterung der EXAFS-Daten

Auf die Rohdaten wurden zunächst alle Aufbereitungsschritte in üblicher Weise angewendet (vgl. Kapitel 7.3.1): Abzug des Untergrunds im Vorkantenbereich, Anpassung der Lage der Absorptionskante (E_0 -Fit), Normierung der EXAFS-Amplitude und Abzug des Untergrunds durch ein Spline-Polynom. Der letzte Arbeitsschritt, das Spline-Polynom, wurde aber nur sehr grob ausgeführt. Die Stützstellen lagen mit etwa 5 \AA^{-1} deutlich weiter auseinander als üblich.

Ausgehend von diesem Datensatz wird nun eine digitale Filterung durchgeführt. Allgemeine Informationen zu den hier verwendeten Methoden finden sich beispielsweise in [Smi99].

E.1.1 Erzeugung äquidistanter Meßpunkte

Um die nachfolgenden Operationen mit der schnellen Faltung über die diskrete Fourier-Transformation ausführen zu können, müssen die Daten in der zu transformierenden Achse, k , äquidistant vorliegen.

Dazu werden die Daten in hinreichend kleine Kanäle von $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ zusammengefaßt. Bei der Zusammenfassung werden die einzelnen Datenpunkte gemäß ihres individuellen Fehlers gewichtet, um ein optimales Ergebnis zu erzielen.

$$\chi_{bin}(k_n) = \sum_{i=i_n}^{i_{n+1}-1} \frac{\chi(k_i)}{\Delta\chi(k_i)} / \sum_{i=i_n}^{i_{n+1}-1} \frac{1}{\Delta\chi(k_i)} \quad \text{Gl. E.1}$$

$$\Delta\chi_{bin}(k_n) = \sqrt{i_{n+1} - i_n} / \sum_{i=i_n}^{i_{n+1}-1} \frac{1}{\Delta\chi(k_i)}$$

$\chi_{bin}(k_n)$ gemittelte EXAFS-Amplitude im k -Kanal n

$\Delta\chi_{bin}(k_n)$ absoluter Fehler des gemittelten Meßpunkts n

i_n Index des ersten zum k -Kanal n gehörigen Datenpunkts

$\Delta\chi(k)$ absoluter Fehler des Meßpunkts $\chi(k)$

In seltenen Fällen, falls sich in einem k -Kanal nicht ein einziger Meßpunkt befindet, wird der Kanal zwischen den umgebenden Meßpunkten linear interpoliert. Die so gewonnenen, zusätzlichen Datenpunkte sind nur temporär für die Filterung erforderlich und werden nach Abschluß der Operation wieder entfernt.

E.1.2 Anwendung des FIR-Filters

Die digitale Filterung entspricht mathematisch einer Faltung. Im Fall eines FIR-Filters wird dazu jeder Datenpunkt $x(n)$ durch das Skalarprodukt des *Filterkerns* mit den Datenpunkten der Umgebung ersetzt.

$$x'(n) = \sum_i x(n+i) \cdot h(i) \quad \text{Gl. E.2}$$

$x'(n)$ gefilterte Daten
 $x(n)$ ungefilterte Daten
 $h(i)$ Filterkern

Der Filterkern, $h(i)$, ist ein Vektor mit einer endlichen Zahl von Null verschiedener Koeffizienten: $h(i) = 0$ für $i \notin [i_{\min}, i_{\max}]$. Dadurch reduziert sich die Summe in Gl. E.2 auf $i_{\max} - i_{\min} + 1$ Summanden. Diese nach wie vor äußerst rechenaufwendige Operation kann mit Hilfe der Fast-Fourier-Transformation (FFT) beträchtlich beschleunigt werden. Dazu benutzt man die zu Gl. E.2 äquivalente Form:

$$x'(n) = \text{IFFT}[\text{FFT}[x(n)] \text{FFT}[h(i)]] \quad \text{Gl. E.2}$$

$\text{FFT}[]$ Operator für Fast-Fourier-Transformation
 $\text{IFFT}[]$ Operator für inverse Fast-Fourier-Transformation

Um Artefakte der Periodizität der Fourier-Transformation zu vermeiden und um die Vektoren der FFT-Operatoren auf gleiche Länge zu bringen, müssen den Daten, $x(t)$, mindestens so viele Nullen angehängt werden, wie es der Länge des Filterkerns, $h(i)$, entspricht, und vice versa.

E.1.3 Erzeugung des Filterkerns

Der Filterkern, $h(i)$, muß nun an die individuellen Bedürfnisse angepaßt werden. Seine Übertragungsfunktion entspricht seiner Fourier-Transformierten. Der Definitionsbereich, $[i_{\min}, i_{\max}]$, kann auch negative Indizes beinhalten. Im Sonderfall $h(i) = h(-i)$ spricht man von einem sogenannten *Nullphasenfilter*; dessen Übertragungsfunktion ist vollständig real. Das ist eine notwendige Bedingung, um die EXAFS-Phasen nicht zu beeinflussen.

Die Definition des Filterkerns beginnt aus praktischen Gründen im Ortsraum²⁹. Die Ziel-Übertragungsfunktion wird zunächst wie folgt abschnittsweise definiert:

$$H(r) = \begin{cases} 1, & \text{für } r_{\min} \leq r \leq r_{\max} \\ 0, & \text{für } r < r_{\min} \vee r > r_{\max} \end{cases} \quad \text{Gl. E.3}$$

$H(r)$ Übertragungsfunktion
 r_{\min} minimaler zu behaltender Atomabstand (0,8 Å)
 r_{\max} maximaler zu behaltender Atomabstand (9 Å)

Atomabstände mit weniger als 0,8 Å werden dabei als nichtphysikalischer Untergrund betrachtet, solche mit mehr als 9 Å als Rauschen³⁰. Der Minimalwert ergibt sich aus dem kleinsten zu erwartenden Atomabstand von 1,4 Å und der typischen Maximalfrequenz des Untergrunds, die etwa 0,2 Å entspricht.³¹

²⁹ Der Ortsraum entspricht in diesem Fall der Fourier-Transformierten, da die Meßdaten bereits im k -Raum vorliegen.

³⁰ Diese Bedingung ist nur bei amorphen Proben zu halten. Aufgrund der fehlenden Fernordnung mittelt sich das EXAFS-Signal spätestens nach dem übernächsten Nachbarn im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig aus.

³¹ Der kleinste in den Eisen-Scandium-Proben vorkommende Atomabstand ist Fe-O im Oberflächenoxyd mit 1,95 Å. Ohne die Korrektur der Streuphase führt das jedoch zu Frequenzen, die etwa 1,4 Å entsprechen.

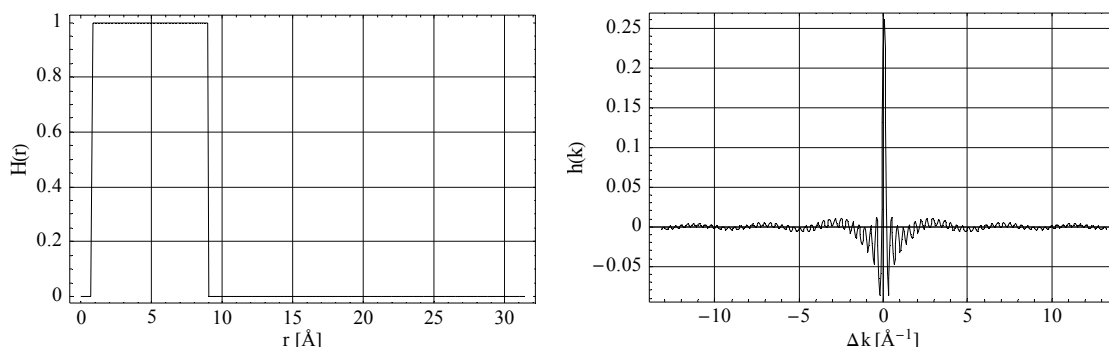


Abb. E.1: Ideale Filterfunktion, a: Übertragungsfunktion (links), b: zugehöriger Filterkern (rechts)

Das so berechnete Filter zeigt zwar eine ideale Frequenzantwort, der zugehörige Filterkern ist jedoch unendlich lang, was neben dem Rechenaufwand keine sinnvolle Behandlung der Diskontinuitäten am Anfang und am Ende des gemessenen Spektrums erlaubt.

Der Filterkern wird daher mit einer sogenannten Fensterfunktion gewichtet. Diese Funktion hat jenseits eines definierten Bereichs den Wert Null und folgt dazwischen einer vorgegebenen Funktion. Im vorliegenden Fall kommt ein sogenanntes *Hamming-Fenster* zum Einsatz.

$$w(i) = 0,54 + 0,46 \cos \frac{2\pi i}{i_{\max}} \quad \text{Gl. E.4}$$

$w(i)$ Fensterfunktion
 i Stützstellenindex $[0, i_{\max}]$

Diese sehr einfache Fensterfunktion hat keine ideale Dämpfung des Untergrunds, liefert aber im Vergleich zu ihrer Breite eine gute Trennschärfe. Die Dämpfung im Sperrband liegt mit $\geq 500:1$ (≥ -53 dB) definitiv unterhalb des für die Auswertung relevanten Bereichs. Die Breite der Fensterfunktion, i_{\max} , definiert die Trennschärfe. Aus den oben genannten Gründen ist jedoch eine schmale Fensterfunktion wünschenswert.

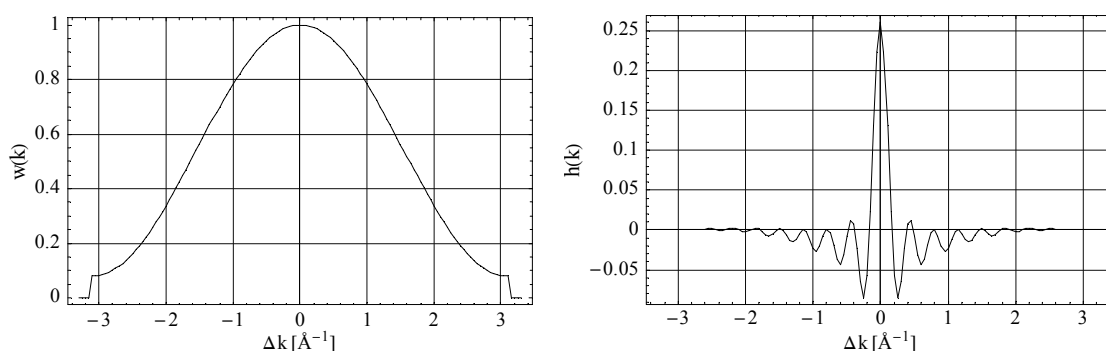


Abb. E.2: a: Hamming-Fensterfunktion (links), b: mit Fensterfunktion gewichteter Filterkern (rechts)

Die Breite des Fensters wurde so gewählt, daß sich ein Übergangsbereich von etwa $0,7 \text{ \AA}$ ergibt. Der Filterkern hat nun eine Ausdehnung von etwa 3 \AA^{-1} in jede Richtung. Das gewährleistet, daß die Auswirkungen der Absorptionskante nicht über 3 \AA^{-1} hinaus reichen. Die ersten 2 \AA^{-1} (XANES-Bereich) werden ohnehin verworfen.

Das Übertragungsverhalten des so gewonnenen Filterkerns unterscheidet sich von der ursprünglichen Definition gemäß Abb. E.1a durch eine endliche Trennschärfe und eine geringe Restwelligkeit im Sperr- und Durchlaßband (Abb. E.3a).

E.1.4 Vergleich des FIR-Filters mit der Spline-Filterung

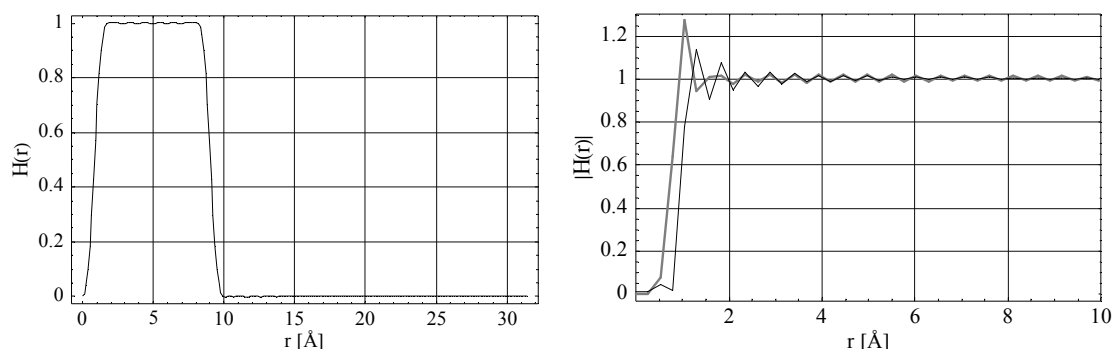


Abb. E.3a: Übertragungsfunktion des verwendeten Filterkerns (links), b: Übertragungsfunktion eines Spline-Filters für Frequenzanteile mit Maxima bei einer Stützstelle (schwarz) und Knoten bei einer Stützstelle (grau)

Die Spline-Filterung hinterläßt im Gegensatz zur FIR-Filterung deutliche Artefakte im Nutzfrequenzbereich, die bei kleinen Abständen zudem von der Phasenlage abhängen.

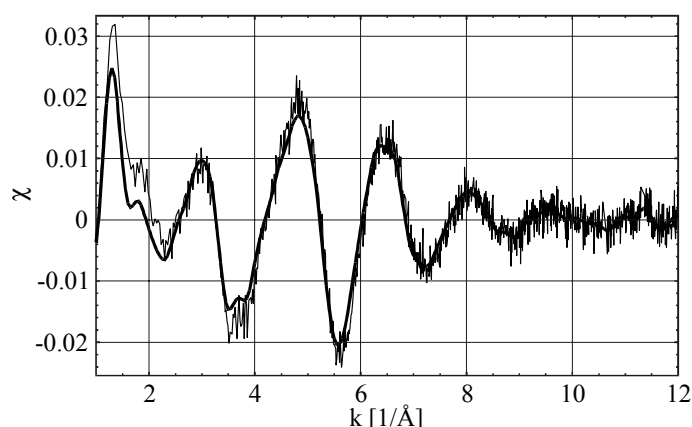


Abb. E.4:
EXAFS-Daten der Probe
FeS22 an der K-Kante von
Eisen mit FIR-Filterung
(dicke Linie) und konventio-
neller Spline-Filterung
(dünne Linie).

Der Vergleich der gefilterten Daten mit den ungefilterten, bei denen nur der Untergrund durch ein Spline-Polynom angepaßt und abgezogen wurde, zeigt zwei signifikante Unterschiede:

- stark reduziertes Rauschen
Dies ist eine unmittelbare Folge der Abtrennung der hohen Frequenzen. Da der Erwartungswert der Amplitude des statistischen Rauschens nicht frequenzabhängig ist, entspricht die Dämpfung dem in der Übertragungsfunktion des Filters unterdrückten Frequenzanteil. Im vorliegenden Fall etwa -70 %, vgl. Abb. E.3a.
- Abweichungen im Nahkantenbereich
Das etwas andere Verhalten bei niedrigen Frequenzen ist eine Folge der Artefakte der Spline-Filterung, sowie der leicht unterschiedlichen Trennfrequenz.

E.2 RMC-Anpassung

E.2.1 Ausgangskonfiguration und Parameter

Alle RMC-Anpassungen sind mit einer zufälligen Anordnung von 945 Atomen für die Eisen-Scandium Phase sowie einer zweiten Anordnung mit 768 Atomen (Fe, Sc und O) für das Oberflächenoxid begonnen worden. Der effektive Anteil der Oxidphase in den simulierten Spektren wurde für jede Probe einzeln angepaßt. Dabei wurde die unterschiedliche Oberflächensensitivität an der Eisen- und Scandium-Kante berücksichtigt (vgl. Kap. 7.3.4).

Die Anteile der einzelnen Atomsorten wurden so bemessen, daß sie den mit RBS ermittelten Zusammensetzungen bestmöglich entsprechen. In der Oxidphase sind konstant 456 Sauerstoffatome verwendet worden. Das Verhältnis der verbleibenden Atome ist der Stöchiometrie in der Bulkphase entsprechend.

Das Volumen der Anordnungen wurde so bemessen, daß die mittlere Dichte den mit RBS und Reflektometrie bestimmten Meßwerten entspricht (Kap. 3.6). Für die Oxidphase wurde zwischen den Werten für Fe_2O_3 und Sc_2O_3 bezogen auf den Scandium Volumenanteil linear interpoliert.

Die zufälligen Anordnungen sind ebenfalls mit dem Simulationsprogramm erzeugt worden. Dazu wurden die Programmparameter so variiert, daß praktisch jede neue Konfiguration unabhängig von der Übereinstimmung mit den Meßdaten angenommen wird. Nur die minimalen Atomabstände sind bereits an dieser Stelle eingeflossen.

	Fe	Sc	O
Fe	2,20 Å	2,45 Å	1,80 Å
Sc		2,85 Å	1,90 Å
O			2,35 Å

minimale Atomabstände für die unterschiedlichen Atompaare

Die Paarverteilungsfunktionen für die RMC-Simulation sind bis zu 8 Å aus der Atomkonfiguration gewonnen worden. Von 8 bis 10 Å wurde die Funktion $g_{ij}(r) = \cos \frac{2(r-8)}{\pi}$ angeschlossen. Diese übernimmt die Aufgabe einer Fensterfunktion, um systematische Fehler bei der Simulation durch den plötzlichen Abbruch bei 8 Å zu vermeiden. Da sich die normierten, partiellen Paarverteilungsfunktionen der amorphen Proben oberhalb von 8 Å nicht mehr signifikant von Eins unterscheiden, kann auf eine Multiplikation der Fensterfunktion mit Daten verzichtet werden.

E.2.2 Iterative Berechnung der Theoriedaten

Da die Theoriedaten nicht ganz unabhängig von der Atomkonfiguration sind, wurden sie iterativ aus den Zwischenergebnissen der RMC-Anpassung gewonnen. Die damit erzielten Verbesserungen in χ^2 liegen in der Größenordnung von maximal 10 %.

Bei einem Iterationsschritt wurden die Streuphasen und -amplituden für alle Nachbaratome im Umkreis von 5 Å zu je 10 verschiedenen Zentralatomen pro Atomsorte berechnet. Die so ermittelten Daten wurden nach beteiligten Atomsorten gruppiert. Innerhalb einer Gruppe wurden die Daten nach Abstand zum Zentralatom sortiert und zu Kanälen von 0,05 Å Breite durch Mittelwertbildung zusammengefaßt. Das entspricht der für die RMC-Simulation verwendeten Schrittweite.

E.2.3 Radiale Paarverteilungsfunktionen

In Abb. E.5a-e sind die ermittelten radialen partiellen Paarverteilungsfunktionen für alle statistisch signifikanten Proben dargestellt. Die Paarverteilungen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, sind aus der Konfiguration der Oxidphase bestimmt worden, alle anderen aus der Bulkphase.

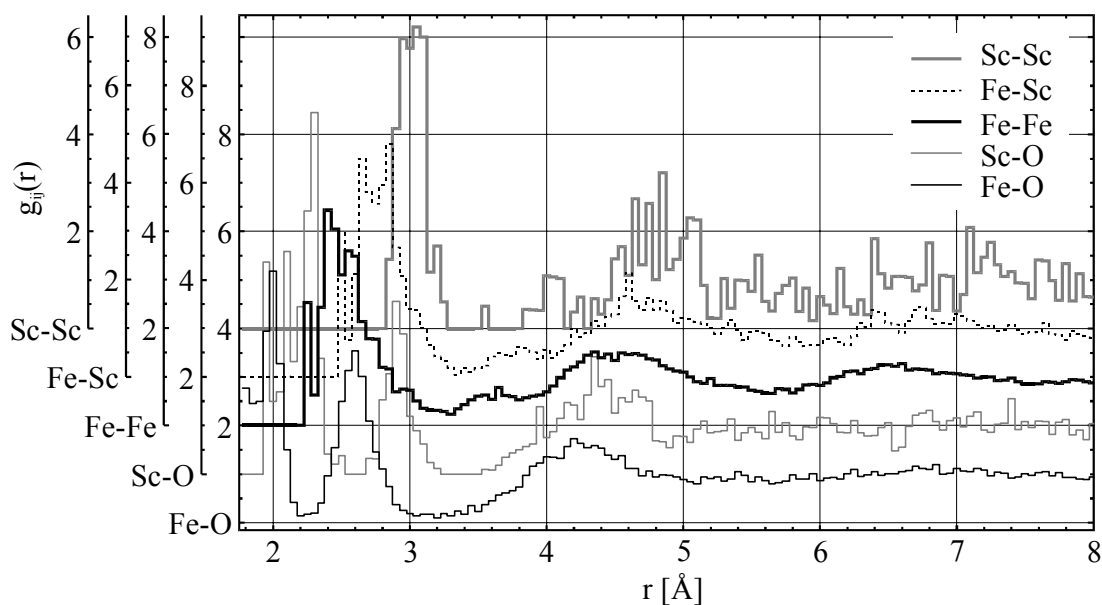


Abb. E.5a: Radiale Paarverteilungen der Probe FeS2

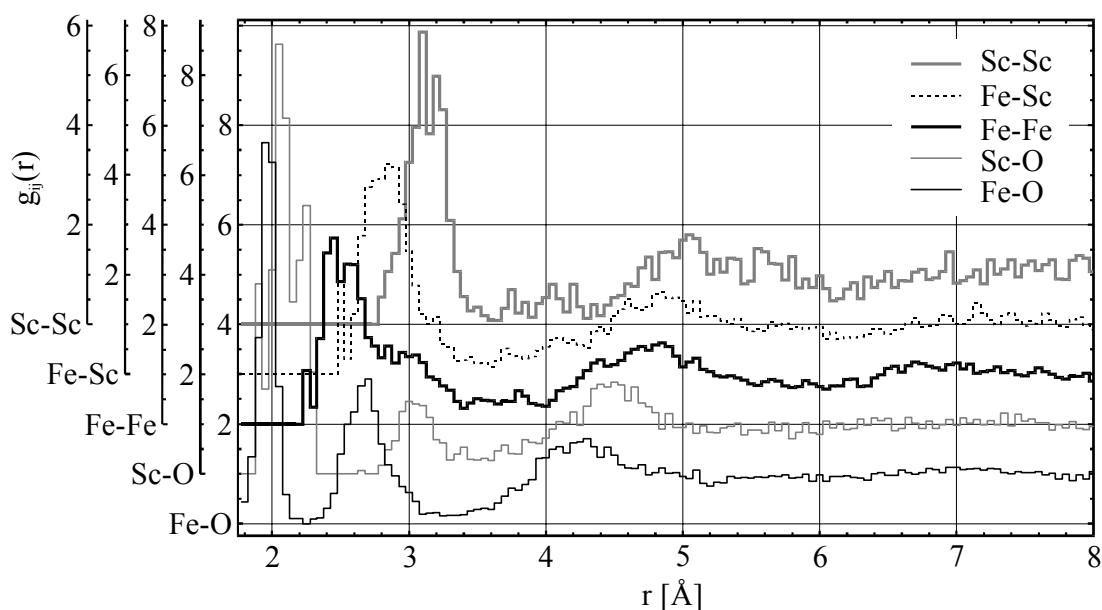


Abb. E.5b: Radiale Paarverteilungen der Probe FeS22

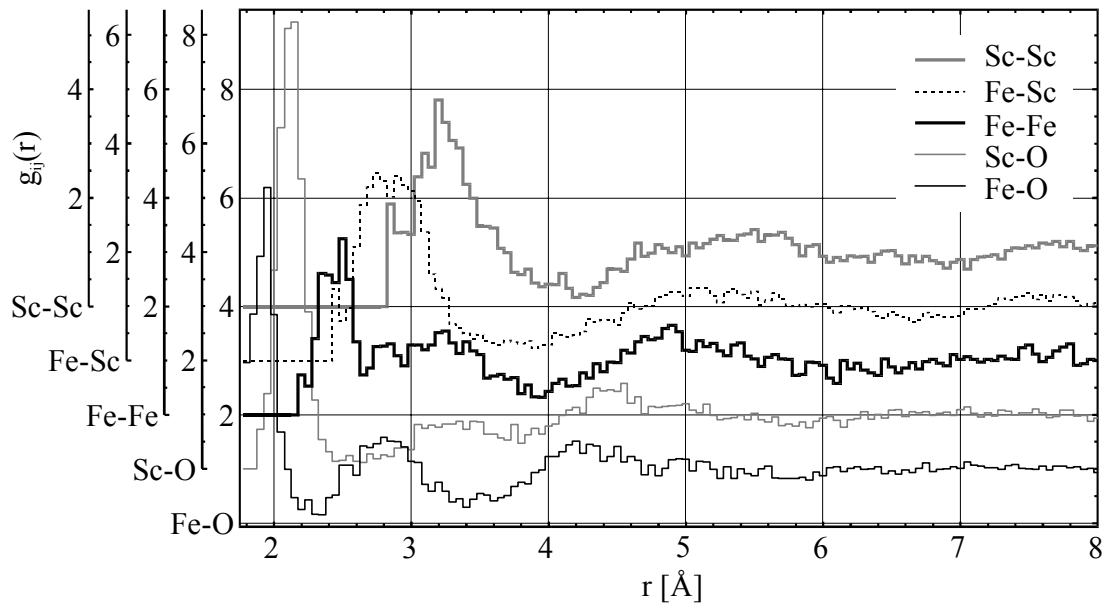


Abb. E.5c: Radiale Paarverteilungen der Probe FeS18

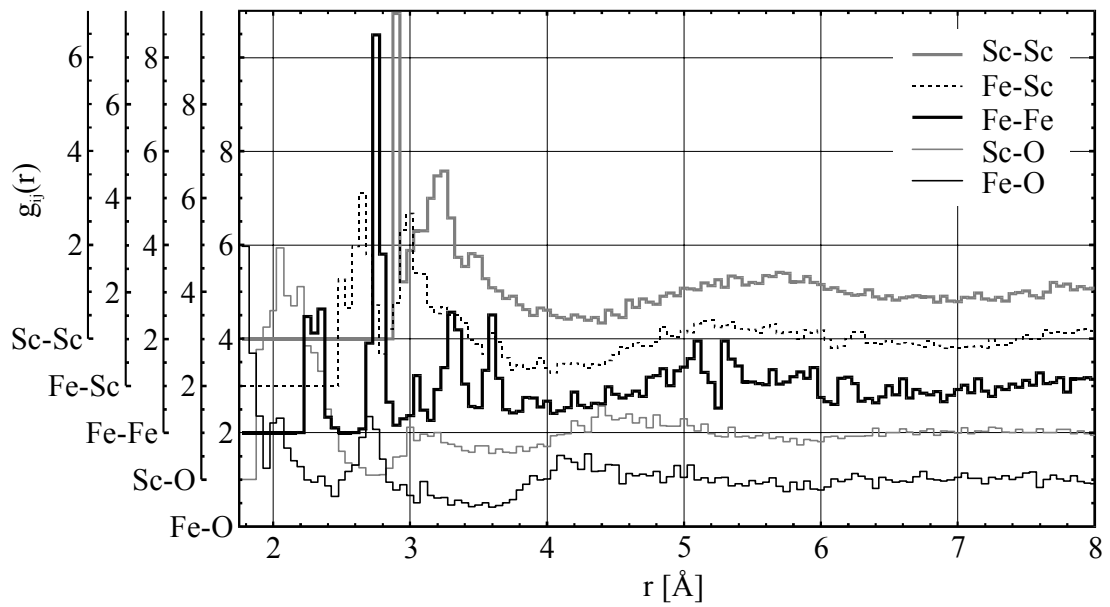


Abb. E.5d: Radiale Paarverteilungen der Probe FeS19

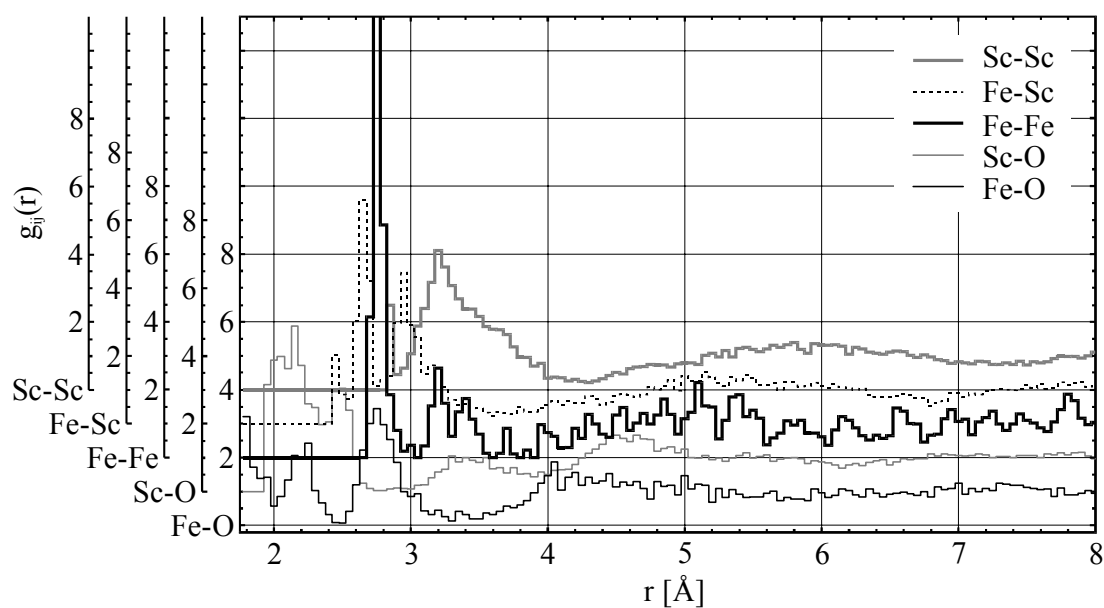


Abb. E.5e: Radiale Paarverteilungen der Probe FeS27a

E.2.4 Anteil des Oberflächenoxids im Spektrum

Probe	Fe K-Kante	Sc K-Kante
FeS2	24 %	29 %
FeS22	22 %	27 %
FeS18	20 %	25 %
FeS19	25 %	30 %
FeS27a	27 %	32 %

Die Daten sind ein Ergebnis aus den RMC-Simulationen. Der statistische Fehler beträgt etwa 1,5 %.

F Quellenverzeichnis

- [Alt83] Z. Altounian, J.O. Strom-Olsen, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 4149
- [Ash76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (1979)
- [Ban99] S.H. Banihashemi, *Magnetisches Phasendiagramm der amorphen Fe100-xScx-Legierungen*, Dissertation im Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt (1999)
- [Bec94] Ch. Becker, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3913
- [Cao00] D. Cao, W. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 2099
- [Chu78] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [Coe81] J.M.D. Coey, D. Givord, A. Liénard, J.P. Rebouillat, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11** (1981) 2707
- [Cul72] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972)
- [Dai99] J. Daillant and A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer Verlag, Berlin (1999)
- [Ded91] P.H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai, H. Ebert, *Ab-initio calculations of the electronic structure of impurities and alloys of ferromagnetic transition metals*, *J. Magnetism & Magn. Mat.* **100** (1991) 241
- [Dri89] B. Drittler, N. Stefanou, S. Bügel, R. Zeller, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 8203
- [Elf96] M. McElfresh, Shi Li, R. Sager, *Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples*, Quantum Design (1996)
- [Fil96] A. Filiponi, *J. Phys. Cond. Matter* **6** (1996) 5136
- [Fis91] K.H. Fischer, J.A. Hertz, *Spin Glasses*, Cambridge University Press (1991)
- [Gab81] M. Gabay, G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 201
- [Gel93] R. Gellert, B. Stahl, E. Kankeleit, O. Geiss, G. Klingelhöfer, H. Ladstätter, G. Walter, *Depth Selective CEMS in the Energy Range 0 to 20 keV*, *Nucl. Inst. Meth.* **B76** (1993) 381-382
- [Gha88] M. Ghafari, W. Keune, R.A. Brand, *Mat. Sci. & Eng.* **99** (1988) 65
- [Gha90] M. Ghafari, R.K. Day, J.B. Dunlop, W. Keune, A.C. McGrath, *Hyperfine Interactions* **54(1-4)** (1990) 533-538
- [Gra90] P. Granberg, *Magnetic Relaxation in Two and Three Dimensional Spin Glass Systems*, Universität Upsala (1990)
- [Gre01] R.L. McGreevy, *Reverse Monte Carlo modelling*, *J. Phys.: Condensed Matter* **13** (2001) 877
- [Gun92] K. Gunnarsson, *Magnetic Properties of Anisotropic Spin Glasses*, Universität Upsala (1992)

- [Han00] R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2000)
- [Has91] R. Hasegawa, J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 1-12
- [HasE4] *High Intensity Beamline for X-Ray Absorption Spectroscopy*, Hasylab, DESY, Hamburg,
http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/stations/E4.htm
- [Klo01] J. Klos, S. Kobe, Phys. Rev. E **63** (2001) 066111-1
- [Lak95] *Product Catalog and Reference Guide*, Lake Shore Cryotronics, Inc., Westerville, Ohio, USA (1995) 1-32
- [Lec83] G.V. Lecomte, H. von Löhneysen, E.F. Wassermann, Z. Phys. B **50** (1983) 239
- [Lil85] D. Liljequist, M. Ismail, Phys. Rev. B **31/7** (1985) 4131
- [Lor94] R. Lorenz, J. Hafner, J. Magn. Magn. Mater. **139** (1995) 209-227
- [May97] Matej Mayer, *SIMNRA user's Guide*, Technical Report IPP **9/113**, Max Planck Institut für Plasmaphysik (1997)
- [Pau58] L.J. van der Pauw, *A Method of Measuring specific Resistivity and Hall Effect of Discs of arbitrary Shape*, Philips Res. Rep., Vol. **13** (1958)
- [Qua90] *MPMS Hardware Reference Manual*, Quantum Design, San Diego (1990)
- [Reh00] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, Review of Modern Physics, Vol. **72**, No. **3** (2000)
- [Ros92] Paul L. Rossiter, Jack Bass, Materials Science and Technology **3A** (1992) 257
- [Rud54] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. **96** (1954) 99
- [Rya01] D.H. Ryan, J. van Lierop, M.E. Pumarol, M. Roseman, J. Appl. Phys. **98** (2001) 7039
- [She75] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **51** (1975) 1972
- [Shi99] T. Shinjo, W. Keune, J. Magn. Magn. Mater. **200** (1999) 598-615
- [Smi99] Steven W. Smith, *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing*, Second Edition, California Technical Publishing (1999)
- [Sta94] B. Stahl, *Tiefenselektive Mößbauerspektroskopie mit Experimenten und Analysen und Bau eines UHV-Orangenspektrometers*, Dissertation im Fachbereich Physik der Technischen Hochschule Darmstadt (1994)
- [Sta97] B. Stahl, E. Kankleit, Nucl. Instrum. Meth. B **122/1** (1997) 149
- [Sta01] B. Stahl, *Temperatureichung Kryostat DCEMS-Spektrometer*, persönliche Mitteilung (2001)
- [Sta02] B. Stahl, M. Ghafari, *Quantitative Interpretation der Isomerieverschiebung im Kontext von Literaturreferenzen*, persönliche Mitteilung (2002)
- [Stö88] J. Stöhr, IBM Almaden Research Center, San Jose, California, *SEXAFS: Everything you always wanted to know about SEXAFS but were afraid to ask*, Chemical Analysis Vol. **92** (1988) 443

-
- [Wan00] L. Wang, J. Ding, A. Roy, J. Ghose, Y. Li, Y.P. Feng, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) 9963-9972
- [Wil97] A.R. Wildes, R.A. Cowley, S. Al-Heniti, N. Cowlam, J. Kulda, E. Lelièvre-Berna, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 2617-2630
- [Win97] M. Winterer, J. Phys. IV France **7** (1997) C2-243
- [Win00] M. Winterer, Journal of Applied Physics **88** (2000) 5635
- [Xia87] G. Xiao, C.L. Chien, Phys. Rev. B **35** (1987) 8763
- [Zab95] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller, Phys. Rev. B **52** (1995) 2995

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel verfaßt habe.

Von mir wurde noch kein Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, 17.11.2003

(Marcel Müller)

Lebenslauf

30.01.1970	Marcel Müller geboren in Ebnath
1976 - 1980	Grundschule Lehnerz
1980 - 1989 19.05.1989	Friedrich-vom-Stein-Gymnasium Fulda Abitur
01.08.1989 - 31.10.1990	Zivildienst im Diakonischen Werk Fulda
SS 1991 - WS 1997/98	Studium der Physik Technische Hochschule Darmstadt
30.09.1992	Vordiplom
27.02.1998	Diplom, Thema der Diplomarbeit: <i>DCEMS-Messungen mit einem Orangenspektrometer, Entwicklung einer Experimentsteuerung auf Transputerbasis</i>
01.04.1998 - 14.10.1998	Fa. NCC GmbH, Fulda, Softwareentwickler
15.10.1998 - 14.01.2002	Institut für Materialwissenschaften Technische Universität Darmstadt, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
ab 01.04.2002	Fa. comspe ag, Fulda, Leiter Softwareentwicklung